ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 MARS 1935.

PRÉSIDENCE DE M. PIERRE-AUGUSTIN DANGEARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Lauge Koch** qui assiste à la séance.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Carbures* C^8H^{14} *provenant de l'action du bromure de crotyle sur son dérivé magnésien.* Note de MM. **Robert Lespieau** et **Paul Heitzmann**.

Dans une thèse passée en 1898, mais parue l'an d'après, Charon signalait ([1]) que par action de la poudre de zinc sur le bromure de crotyle au sein de l'alcool aqueux, il avait obtenu un octadiène 2-6. Ce carbure bouillait à 117°-119°; il fixait le brome en donnant deux bromures cristallisés, et l'iode en donnait un diiodure fondant vers 155°.

On est resté longtemps sans revenir sur cette question. En 1922, Braun et Shirtmacher ([2]) ont fait agir le bromure de crotyle sur le magnésium en présence d'éther et sont arrivés à un carbure C^8H^{14} bouillant à 113°-114°, pour lequel ils ont admis la formule de Charon, sans rejeter toutefois l'hypothèse qu'une des doubles liaisons de celle-ci ait pu migrer.

Nous avons été amenés à reprendre ces travaux pour la raison suivante : Mlle Grédy et M. Piaux ([3]) ont montré, par l'étude de son spectre Raman, que le bromure de crotyle est un mélange où domine le composé

([1]) *Ann. Ch.*, 7e série, **17**, 1899, p. 265.

([2]) *Ber. d. ch. Ges.*, **56**, 1922, p. 539.

([3]) *Bull. Soc. Ch.*, 5e série, **1**, 1934, p. 1481.

$CH^3—CH = CH—CH^2Br$ trans, mais où se trouvent aussi l'isomère cis, ainsi que le bromure $CH^3—CHBr—CH = CH^2$.

Il était dès lors à prévoir que le bromure de crotyle réagissant sur son magnésien donnerait non pas un carbure, mais tous ceux correspondant aux trois formules planes :

$$CH^3.CH{=}CH.CH^2.CH^2.CH{=}CH.CH^3, \quad (I).$$

$$CH^3.CH{=}CH.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CH{=}CH^2, \quad (II).$$

$$CH^2{=}CH.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CH{=}CH^2. \quad (III).$$

soit, compte tenu des isoméries cis et trans, six carbures C^8H^{14}.

On peut prévoir grossièrement les points d'ébullition de ceux-ci : l'octane normal bout à 125°, les divers méthylheptanes vers 117°, les diméthylhexanes vers 108°. Or, aux environs de C^8, un éthylénique 1 bout 4°,5 plus bas que le carbure saturé correspondant, tandis qu'un éthylénique 2 trans bout au même point que ce dernier. Quant aux cis on est très peu renseigné; on sait seulement que le butène 2 cis bout 2°,65 plus bas que son isomère trans (1). et de telles différences s'atténuent habituellement quand croît le nombre d'atomes de carbone. De ce qui précède on peut déduire que les points d'ébullition sont : I, 122°-125°; II, 110°-113°; III, 100°.

Or, par action de deux molécules de bromure de crotyle sur un atome de magnésium, en présence d'éther, nous avons obtenu un mélange de carbures C^8H^{14} avec un rendement avoisinant 90 pour cent du théorique et, après de nombreuses distillations, nous avons été amenés à en faire trois fractions : I, ébullition 122°-125°; II, ébullition 110°-111°; III, ébullition 100°, avec peu de portions intermédiaires. Les deux premières sont en proportions équivalentes, la troisième, bien plus mal définie, n'existe qu'en proportion infime, ce qui empêche d'en pousser la purification.

Et les propriétés de ces trois fractions conduisent à leur attribuer les formules I, II, et III, étant entendu que la troisième est impure.

En effet un diéthylénique C^8H^{14} doit avoir comme composition en poids : $C = 87,27$; $H = 12,73$. Sa réfraction moléculaire, R. M., les doubles liaisons n'étant pas conjuguées, doit avoisiner 38,21 ou 38,70 (le premier

(1) Young, Dillon, Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1929. p. 2528.

avec $H^2 = 2,2$, le second avec $H^2 = 2,27$, nombres donnés par Eisenlohr). S'il a une double liaison en bout, son spectre Raman doit avoir une raie de fréquence 1642 cm^{-1}, s'il en a une plus centrale, une de fréquence comprise entre 1650-1680 cm^{-1}, plus faible pour un cis que pour une trans. Enfin l'oxydation permanganique indique la position de ses doubles liaisons.

Nous avons fait ces études sur les fractions I et II, elles ont confirmé pour elles les formules I et II; pour la fraction III la confirmation est moins nette, à cause de son impureté, mais nous en avons apporté une autre.

I. *Fraction* 122°-125°. — Combustion : $C = 86,39$; $H = 12,73$. A 29°, $d = 0,741$; $n_D = 1,4328$; R. M. = 38,55. Spectre Raman : pas de fréquence voisine de 1642 cm^{-1} : deux raies fortes, d'intensités voisines, 1657 et 1672 cm^{-1}, indiquant, soit un mélange d'isomères cis et trans, soit un carbure ayant une liaison cis et une trans.

L'oxydation permanganique donne de l'acide acétique, caractérisé par son sel d'argent, Ag pour 100, 64,29; théorie 64,66, et de l'acide succinique caractérisé par son point de fusion 182°,3 et par le dosage du métal dans son sel de calcium, 25,55; théorie 25,64 pour 100.

Signalons en outre que l'hydrogénation de cette fraction nous a donné l'octane bouillant à 125°.

II. *Fraction* 110-111°. — Combustion : $C = 86,70$; $H = 12,86$. A 22°,4, $d = 0,7298$; $n_D = 1,4247$; R. M. = 38,52. Le spectre Raman comporte deux raies fortes d'intensités égales 1641 et 1672 cm^{-1}, ce qui indique une liaison éthylénique en bout et une autre plus centrale trans, sans qu'on puisse dire si elles appartiennent à un même corps. Mais l'oxydation le dit, car elle fournit de l'acide méthylsuccinique, caractérisé par son point de fusion 111°-112°,5, un tirage alcalimétrique, et un dosage de métal dans son sel d'argent : 61,82, théorie 62,42 pour 100.

L'hydrogénation de cette fraction nous a donné un méthylheptane bouillant à 118°,5.

III. *Fraction* 100°. — Combustion : 86,03; $H = 12,86$. A 24°, $d = 0,7226$; $n_D = 1,419$; R. M. = 38,44. En ayant trop peu, on a fait le spectre Raman des fractions 96-103 et 102-105. On y a trouvé la fréquence 1641 cm^{-1}, mais aussi d'autres impliquant la présence de doubles liaisons plus centrales, ce que nous attribuons à des impuretés.

Fixation de brome. — Les trois fractions fixent sensiblement quatre atomes de brome, mais seule la fraction I donne ainsi des cristaux (avec beaucoup de liquide). On les essore, les fait recristalliser en refroidissant

par un mélange de glace et de sel leur solution dans le tétrachlorure de carbone. Ils fondent à 184°-184°,5; c'est un tétrabromure car on y a trouvé Br 75,16; théorie 74,42 pour $C^8H^{14}Br^2$.

Fixation d'iode. — La réaction paraît incomplète, car il n'y a pas décoloration ne fut-ce que d'une parcelle d'iode, cependant il y a dégagement de chaleur. Le corps formé n'offre de stabilité qu'avec les fractions II et III. En effet seules elles donnent quelque chose si l'on détruit l'iode paraissant n'avoir pas réagi par le sulfite de sodium. Avec II on n'a qu'un diiodure, $C^8H^{14}I^2$, que l'on prépare facilement, mais avec un rendement faible, en ajoutant 2I au carbure dissous dans le benzène. On porte l'ébullition, ajoute un peu de noir animal, filtre, agite avec de l'acide sulfureux, et fait recristalliser dans l'hexane. On a ainsi des cristaux blancs, fondant à 155°-156°. On y a trouvé 69,776 d'iode; théorie 69,78.

Avec la fraction III on n'a qu'à ajouter l'iode, puis au bout de quelque temps on décolore par du sulfite de soude, et l'on ajoute du tétrachlorure de carbone. Il reste en dessous de ce liquide des cristaux, et lui-même en dissout un peu. Ces cristaux se décomposent vers 100°, avant d'avoir fondu. Ils répondent à la formule $C^8H^{14}I^4$, car on y a trouvé 82,18 pour 100 d'iode, la théorie voulant 82,20.

Le fait que la fraction I ne donne rien ainsi, et que la fraction II ne donne qu'un diiodure, nous paraît indiquer que seules les doubles liaisons en bout fournissent alors un produit ayant quelque stabilité. S'il en est ainsi il faut en conclure que dans la fraction III se trouve un corps à deux doubles liaisons terminales, et c'est bien ce que veut la formule III.

Un commencement de confirmation de ces dernières vues résulte du fait que, traités de même, le biallyle et le pentadiène 1-5 nous ont donné des tétraiodures cristallisés, tandis que le pentène 2 (mélange de cis et de trans), et le triméthyléthylène, ne nous ont rien donné.

Au dernier moment nous avons connaissance d'un Mémoire de Mlle van Risseghem [1] relatif à la préparation d'un hexène par action du bromure de crotyle sur le bromure d'éthylmagnésium; elle a constaté, dans les résidus de cette préparation, la présence d'un méthylheptadiène bouillant à 111°,5-113°,5, et celle d'un octadiène bouillant à 124°-126°. Nos résultats sont en accord convenable avec les siens, puisqu'il s'agit de mélanges de stéréoisomères, dont les proportions ne sont probablement pas immuables.

---

(1) *Bull. Soc. Ch. Belgique*, 39, 1930, p. 360.

M. **Louis Bouvier** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. L.-O. Howard : *Les menaces des Insectes*, traduit par L. Berland, dont il a écrit la *Préface*.

NOMINATIONS.

M. **Gabriel Bertrand** est désigné pour représenter l'Académie au *Ve Congrès National de la Chimie Pure et Appliquée*, qui aura lieu en Sardaigne du 1er au 7 mai 1935.

M. **Charles Barrois** est désigné pour représenter l'Académie à l'inauguration d'un médaillon de Jules Cornet à Tervueren, le 4 mai 1935.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section d'Astronomie, en remplacement de M. *Benjamin Baillaud* décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 60,

M. Gaston Fayet	obtient	....	24 suffrages
M. Jean Chazy	»	....	14 »
M. Bernard Lyot	»	....	10 »
M. Jules Baillaud	»	....	7 »
M. Pierre Salet	»	....	3 »

Il y a 2 bulletins nuls.

Au second tour de scrutin, le nombre de votants étant 59,

M. Gaston Fayet	obtient	....	41 suffrages
M. Jean Chazy	»	....	16 »
M. Bernard Lyot	»	....	1 »
M. Jules Baillaud	»	....	1 »

M. **Gaston Fayet**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Les prix Nobel en* 1935.

2° F. H. van den Dungen. *Acoustique des salles.*

3° Raymond Defay. *Étude thermodynamique de la tension superficielle.* Préface de Th. De Donder.

4° Robert Lévi. *Étude relative au contact des roues sur le rail.* (Présenté par M. Maurice d'Ocagne.)

M. le **Général commandant l'École Polytechnique** adresse un Rapport sur l'emploi qui a été fait de la subvention accordée sur la *Fondation Loutreuil* en 1934.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Topologie des espaces abstraits de M. Banach.* Note (¹) de M. **Jean Leray**, présentée par M. Henri Villat.

On peut apporter les compléments ci-dessous à notre travail fait en commun avec M. J. Schauder (²).

Notations. — Les transformations dont il s'agira opèrent sur un espace linéaire, normé et complet $\mathcal{E}$; elles sont du type $y = x + \mathcal{F}(x)$, $\mathcal{F}(x)$ étant complètement continue. ω désignera un sous-ensemble ouvert et borné de $\mathcal{E}$; ω' sa frontière, $\overline{\omega} = \omega + \omega'$ son ensemble de fermeture. Soit une transformation $y = \Phi(x)$, dont ω est le champ de définition; soit e un point ou un ensemble connexe étranger à $\Phi(\omega')$; $[\Phi, \omega, e]$ désignera le degré topologique de Φ sur e.

1. Degré topologique du produit de deux transformations Φ et Ψ. — Φ est définie sur $\overline{\omega}$, Ψ sur (³) $\Phi(\overline{\omega})$; soient d les domaines bornés que $\Phi(\omega')$

(¹) Séance du 18 mars 1935.

(²) *Annales scient. de l'École Normale supérieure*, 51, 1934, p. 45.

(³) Nous étendons à tout l'espace le champ de définition de Ψ. Si d n'appartient pas à $\Phi(\overline{\omega})$, le terme correspondant dans (1) est nul.

détermine dans $\mathcal{E}$. *On a en tout point c étranger à* $\Psi\Phi(\omega')$.

$$(1) \qquad [\Psi\Phi, \omega, c] = \sum_{(d)} [\Phi, \omega, d].[\Psi, d, c],$$

les termes non nuls de cette somme étant en nombre fini.

La formule (1) se vérifie aisément quand $\mathcal{E}$ est euclidien, et que Φ et Ψ sont simpliciales. On peut donc la déduire du lemme que voici.

Lemme. — *Soient* $\Phi^\star$ *et* $\Psi^\star$ *deux suites de transformations qui convergent uniformément vers* Φ *et* Ψ, *le champ de définition de* $\Phi^\star$ *étant* $\bar{\omega}$. *Je dis que* (1) *est vérifiée lorsque la formule analogue* ($1^\star$), *qui concerne* $\Phi^\star$ *et* $\Psi^\star$, *est vérifiée.*

Bien que $\Psi^\star\Phi^\star(x)$ ne converge pas uniformément vers $\Psi\Phi(x)$ les premiers membres de ($1^\star$) et (1) sont égaux à partir d'un certain rang.

Les points b tels que $\Psi(b) = c$ constituent un ensemble compact B; soit $2l$ la distance de B à $\Phi(\omega')$; les points dont la distance à B est inférieure à l constituent des domaines V_i, en nombre fini. Pour $\|\Phi^\star(x) - \Phi(x)\| < l$, les V_i sont étrangers à $\Phi^\star(\omega')$; on prouve par l'absurde qu'à partir d'un certain rang les V_i contiennent tous les points $b^\star$ tels que $\Psi^\star(b^\star) = c$. Les seconds membres de ($1^\star$) et (1) valent alors respectivement

$$\sum_i [\Phi^\star, \omega, V_i].[\Psi^\star, V_i, c] \quad \text{et} \quad \sum_i [\Phi, \omega, V_i].[\Psi, V_i, c];$$

ils sont donc égaux à partir d'un certain rang.

2. Invariance du domaine [1]. — *Si* D *est un domaine borné, si* Φ *est biunivoque sur* $\bar{D}$, *alors le degré de* Φ *est constant sur* $\Phi(D)$, *il vaut* ± 1, $\Phi(D)$ *est un domaine,* $\Phi(D')$ *en est frontière.*

Démonstration. — Soit Ψ l'inverse de Φ; soit d le domaine déterminé par $\Phi(D')$ qui contient $\Phi(D)$; (1) se réduit à

$$1 = [\Phi, D, d].[\Psi, d, D];$$

donc $[\Phi, D, d] = \pm 1$. Par suite $\Phi(D) \equiv d$. D'autre part tout point de $\Phi(D')$ est limite de points de $\Phi(D)$.

3. Invariance du nombre des domaines que délimite un ensemble fermé. —

---

(1) M. Schauder a établi ce théorème sous des hypothèses un peu plus strictes (*Math. Ann.*, 106, 1932, p. 667); la démonstration que j'expose ici a les rapports les plus étroits avec la sienne. M. Schauder a en outre montré comment ce théorème trouvait des applications intéressantes dans la théorie des équations aux dérivées partielles.

Soient deux ensembles fermés et bornés F *et* f *entre lesquels existe une homéomorphie telle que, si* x *et* y *sont les points homologues de cette homéomorphie, l'ensemble des vecteurs* $y-x$ *soit compact* [1]. *Soient* D *et* d *les domaines bornés que* F *et* f *déterminent dans* $\mathcal{E}$. *Le nombre* [2] *des domaines* D *est égal à celui domaines* d.

Étendons à tout l'espace $\mathcal{E}$ les champs de définition respectifs des correspondances $y(x)$ et $x(y)$; soient $y=\Phi(x)$ et $x=\Psi(y)$ les transformations obtenues [3], qui en général ne sont pas inverses l'une de l'autre. Si D_i et D_j sont deux domaines D, nous avons [4], d'après (1),

$$(2)\qquad \delta_{ij}=\sum_{(d)}[\Phi, D_i, d].[\Psi, d, D_j] \qquad (\delta_{ii}=1;\quad \delta_{ij}=0 \text{ si } i\neq j).$$

Considérons m domaines D : $D_1 \ldots D_m$; les domaines d tels qu'on n'ait pas $[\Psi, d, D_j]=0$ pour $j=1, \ldots, m$ sont en nombre au moins égal à m; sinon les relations (2) seraient impossibles : en particulier le nombre total des domaines d ne peut pas être inférieur à celui des domaines D. C. Q. F. D.

4. Généralisation. — On peut étendre cette étude à des espaces abstraits $\mathcal{E}$ non linéaires : il suffit de substituer aux translations les homéomorphies de $\mathcal{E}$. Quelques hypothèses, concernant le groupe de ces homéomorphies, sont nécessaires; nous les expliciterons ultérieurement.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'application d'un principe général de développement des fonctions d'une variable, aux séries de fonctions de Bessel.* Note de M. **Jean Delsarte**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons indiqué [5] une méthode générale de développement des fonctions de variable réelle en série de fonctions entières, et nous en

---

(1) Du paragraphe 2 résulte que les points intérieurs de F et f sont homologues, de même que ceux de leurs points frontières qui sont limites de points intérieurs, de même que ceux de leurs points frontières qui ne sont pas limites de points intérieurs.

(2) Ce nombre est fini ou infini. On peut même établir que l'ensemble des domaines D et celui des domaines d sont simultanément dénombrables.

(3) Les quantités $[\Phi, D, d]$ et $[\Psi, d, D]$ sont indépendantes de la façon particulière dont on a étendu les champs de définition des correspondances $y(x)$ et $x(y)$ pour définir les transformations $\Phi(x)$ et $\Psi(y)$.

(4) En effet, $\Psi\Phi(x)$ se confond avec l'identité sur F; or, deux transformations définies sur un même ensemble $\overline{\omega}$ et identiques sur ω' ont même degré en tout point.

(5) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 625.

avons donné une application au développement des fonctions moyenne-périodiques d'une variable en série d'exponentielles. Nous exposons ici l'application de ce procédé aux séries de fonctions de Bessel; les développements obtenus comprennent comme cas particuliers ceux de Fourier-Bessel et de Dini; ils jouent un rôle essentiel dans la théorie des fonctions de deux variables, moyenne-périodiques par rapport à un noyau révolutif. Nous reprenons nos notations antérieures. La classe (A) est la classe des fonctions de la variable réelle x, à variation bornée dans l'intervalle (o, R). La classe (B) est formée des fonctions de (A) admettant une dérivée première et une dérivée seconde, la dérivée première étant nulle pour $x = 0$; la classe (C) est formée des fonctions de (B) qui sont nulles pour $x = 0$; enfin, l'opérateur D est défini par

$$D[f(x)] = \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{df}{dx};$$

la fonction génératrice est la fonction de Basset d'indice o [1]

$$I_0(z) = 1 + \frac{z^2}{2^2.(1!)^2} + \frac{z^4}{2^4.(2!)^2} + \ldots.$$

On a alors $D[I_0(\lambda x)] = \lambda^2 I_0(\lambda x)$, et la fonction $[I_0(\lambda x) - I_0(\mu x)]/[\lambda^2 - \mu^2]$ appartient bien à la classe (C). L'équation $D[g(x)] = \lambda^2 g(x) + f(x)$ devient ici

$$\frac{d^2 g}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{dg}{dx} - \lambda^2 g(x) = f(x).$$

Elle a, quelle que soit $f(x)$ de (A), une solution dans (C) donnée par la formule

$$g(x) = \int_0^x [K_0(\lambda u)\, I_0(\lambda x) - K_0(\lambda x)\, I_0(\lambda u)]\, u\, f(u)\, du.$$

Introduisons maintenant la fonctionnelle linéaire définie dans (A)

$$\delta f = \int_0^R \xi K(\xi) f(\xi)\, d\xi,$$

où le noyau $K(\xi)$ est à variation bornée dans (o, R) et satisfait à un certain nombre de conditions subsidiaires qui seront précisées ailleurs. La

(1) Nous employons les dénominations et les notations du grand traité de WATSON, *Theory of Bessel functions*, Cambridge, 1922.

fonction entière

$$A(\lambda)=\int_0^R \xi K(\xi) I_0(\lambda\xi)\, d\xi$$

est une fonction paire de λ admettant une infinité de zéros dont les arguments s'accumulent autour des valeurs $\pm\pi/2$; nous désignerons par

$$\lambda_1, \quad \lambda_2, \quad \lambda_3, \quad \ldots, \quad \lambda_n, \quad \ldots$$

la suite de ces zéros, de partie imaginaire positive ou nulle, rangés par suite de modules croissants. Si l'on pose

$$h_\lambda[f(\xi)]=\delta\left[\int_0^\xi [K_0(\lambda u)\, I_0(\lambda\xi)-K_0(\lambda\xi)\, I_0(\lambda u)]\, u\, f(u)\, du\right];$$

on est amené à former, selon la méthode indiquée, la série

$$(1) \qquad \sum_n \frac{2\lambda_n}{A'(\lambda_n)} h_{\lambda_n}[f(\xi)]\, I_0(\lambda_n x),$$

et l'on démontre le théorème suivant :

Pour toute fonction $f(x)$ de la classe (A), *vérifiant la condition $\delta f=0$, la série* (1) *est convergente et a pour somme* $1/2[f(x+0)+f(x-0)]$ *dans l'intervalle* (0, R).

On retrouve les séries de Fourier-Bessel d'indice zéro en prenant $K(\xi)=1$.

Il serait très facile d'étendre le résultat précédent aux fonctions de Bessel d'indice quelconque; le cas de l'indice $(p-2)/2$, p étant entier, se rencontre d'ailleurs de lui-même dans la théorie des fonctions moyenne-périodiques de p variables, à noyau révolutif.

On pourrait aussi prendre comme opérateur D un opérateur différentiel d'ordre supérieur convenablement choisi.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le champ électromagnétique de l'électron de Dirac.* Note [1] de M. **R. Nikolsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous proposons de montrer dans cette Note que la théorie de Dirac permet de retrouver le système des équations non linéaires de l'électrodynamique de Born et Infield [2].

---

[1] Séance du 18 mars 1935.

[2] *Proc. Roy. Soc.* (A), London, 144, 1934, p. 425.

Suivant M. L. de Broglie [1] l'intégrale invariante de la théorie de Dirac

$$S = -m_0 c \int^t dt \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Omega_1 \, dx \, dy \, dz; \qquad \Omega_1 = \bar{\psi} \alpha_4 \psi$$

n'est pas autre chose (à une constante près) que l'intégrale d'action

$$S = \int^t m_0 c \sqrt{1 - \beta^2} \, dt, \qquad \beta = \frac{v}{c}$$

du point matériel dans la dynamique de relativité.

Il est possible de trouver six combinaisons quadratiques de quatre fonctions de Dirac ψ, $\bar{\psi}$, qui se transforment lors des changements de coordonnées comme les composantes d'un tenseur antisymétrique du second ordre.

Les composantes sont

$$I_x = i\bar{\psi}\alpha_2\alpha_3\alpha_4\psi, \qquad I_y = i\bar{\psi}\alpha_3\alpha_1\alpha_4\psi, \qquad I_z = i\bar{\psi}\alpha_1\alpha_2\alpha_4\psi,$$
$$\mathcal{J}_x = i\bar{\psi}\alpha_1\alpha_4\psi, \qquad \mathcal{J}_y = i\bar{\psi}\alpha_2\alpha_4\psi, \qquad \mathcal{J}_z = i\bar{\psi}\alpha_3\alpha_4\psi.$$

A l'aide des six quantités I, $\mathcal{J}$, on peut constituer les relations

$$I^2 - J^2 = \Omega_1^2 - \Omega_2^2, \qquad \Omega_2 = \bar{\psi}\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4\psi.$$

C'est un invariant.

On trouve

$$\Omega_1 = \Omega_2 \sqrt{1 + \frac{1}{\Omega_2^2}(I^2 - J^2)}.$$

Nous voyons aussitôt que S peut s'écrire

$$S = \int_0^t dt \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Omega_2 \sqrt{1 + \frac{1}{\Omega_2^2}(I^2 - J^2)} \, dx \, dy \, dz.$$

Le principe variationnel

$$\delta S = 0$$

ou

$$\delta \int (\Omega_1 - \Omega_2) \, d\tau = 0$$

est équivalent aux équations de l'électrodynamique non linéaire de Born et Infeld.

---

[1] *L'électron magnétique*, Paris, 1934, p. 224

On peut donc considérer, pour l'électron de Dirac, l'intégrale d'action S comme l'intégrale d'action du point matériel. D'autre part, l'intégrale d'action pour l'électron de Dirac est l'intégrale d'action de l'électrodynamique non linéaire.

C'est là un nouvel aspect de la nature dualistique de l'électron quantique.

Remarquons encore que la fonction hamiltonienne de Dirac peut être écrite comme suit :

$$\bar{\psi}\mathrm{H}\psi=\sum_{k=1}^{3}\left\{i\bar{\psi}\alpha_k\frac{\partial\psi}{\partial x_k^*}+\bar{\psi}\alpha_k\psi\varphi'_k\right\}+\frac{\bar{\psi}\alpha_4\psi}{d_0},$$

où l'on a

$$x^*=\frac{e^2}{\hbar c}x \quad \text{et} \quad d_0=\frac{e^2}{mc^2}.$$

Nous obtenons donc que, dans la théorie de Dirac, nous avons seulement deux constantes

$$\frac{e^2}{\hbar c} \quad \text{et le rayon de l'électron} \quad d_0=\frac{e^2}{mc^2}.$$

Il reste, pour compléter le schéma canonique, à adjoindre aux équations électrodynamiques les relations canoniques de commutabilité (1) pour les formes bilinéaires de ψ.

ÉLECTRICITÉ. — *Considérations sur le dégagement d'électricité par torsion du quartz*. Note de M. **Edgar-Pierre Tawil**, présentée par M. Charles Fabry.

Communiquant, en 1928 (2), ma découverte du dégagement d'électricité par torsion du quartz et les lois qui régissent le phénomène, je proposais d'appeler ce phénomène stréphoélectricité, ajoutant : il est évident qu'il est distinct de la piézoélectricité. Je ne crois pas inutile d'exposer ici les raisons qui m'ont porté à formuler cette opinion.

On sait que, si l'on comprime successivement les trois axes binaires d'un prisme naturel de quartz, on constate des dégagements dont les polarités

(1) Voir une Note de M. Louis de Broglie, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1377.

(2) *Comptes rendus*, **187**, 1928, p. 1042. C'est donc à tort que MM. Ny Tse Ze et Ling Chao s'attribuent la paternité de ces lois. Celles qu'ils ont publiées 6 ans plus tard ici (**198**, 1934, p. 2395), reproduisaient littéralement des phrases entières de mon texte.

sont alternativement positives et négatives. Une armature qui ceinturerait le cristal ne décelerait aucune charge, quelles que soient les pressions exercées sur un ou plusieurs axes, puisque les électricités de signes contraires et de valeurs rigoureusement égales se neutraliseraient. Si l'on comprime, non plus successivement, mais simultanément les trois axes, on constate, ce qui était à prévoir, qu'aucun dégagement ne se produit, à condition toutefois que les pressions n'intéressent pas un axe plus qu'un autre.

Soumettons, par contre, ce même cristal à une torsion autour de son axe optique; nous observerons un dégagement de même signe sur toute sa surface latérale, le signe opposé se manifestant sur les deux bases ou sur la surface interne si le cristal a été percé de part en part suivant l'axe optique, ainsi que je l'indiquais dans ma Note de 1928.

Aucune relation directe n'apparaît jusqu'ici entre les deux phénomènes. Elle n'existerait que si l'on consentait à imaginer des pressions exercées dans des conditions différentes de celles pratiquées en piézoélectricité.

En effet, puisqu'une pression sur un axe provoque un dégagement positif à une extrémité de cet axe et un dégagement négatif à l'autre extrémité, il suffira, pour charger du même signe deux faces normales à cet axe, d'exercer une pression positive à partir d'une face jusqu'au milieu du cristal et une pression négative sur la portion restante. En répétant la même opération, et dans le sens convenable, sur les deux autres axes, on obtiendra le dégagement caractéristique de la stréphoélectricité. On peut, à la rigueur, simplifier l'opération et n'exercer, par exemple, que des pressions positives sur trois extrémités alternes des axes, c'est-à-dire en trois directions à 120° autour de l'axe optique du cristal, telles qu'on pourrait les réaliser en serrant le cristal dans un mandrin à trois mors. Ces efforts imprimés à un cylindre tendraient à donner à sa section droite une forme trilobée.

Dans cette sorte de pseudosynthèse il conviendrait, pour réaliser l'inversion de polarité qui survient quand on inverse le sens de la torsion, de substituer aux pressions primitives des pressions de signe contraire, ou bien de décaler les premières de 60°, ce qui revient à faire tourner le trilobe du même angle.

Le fait que l'on peut, par des artifices de pressions, produire un dégagement qui s'assimile à celui provoqué par la torsion n'implique pas que les choses se passent ainsi dans la réalité.

Il est difficile de concevoir que la torsion puisse exercer de telles pressions et plus difficile encore d'admettre que, par réciprocité, ces pressions

engendrent une torsion du cristal. On ne saurait, je crois, invoquer l'anisotropie du quartz pour justifier des déformations aussi compliquées. Du reste, la forme géométrique que l'on peut donner au quartz devrait, dans certains cas, masquer ou dénaturer les effets de cette anisotropie. Or, ayant pris soin de pratiquer les expériences de torsion sur des cristaux de formes variées, j'ai pu m'assurer que, quelle que fût la section droite du cristal : hexagonale, circulaire, rectangulaire ou triangulaire, l'allure générale du dégagement n'était pas altérée.

Que déduire jusqu'ici, sinon qu'en l'absence de preuves il existe de fortes présomptions pour dénier à la stréphoélectricité une origine piézoélectrique, peut-être même pour ne pas rattacher à une même déformation l'existence des deux phénomènes. Certes les dégagements d'électricité doivent être imputés à des perturbations dans l'arrangement atomique, mais il n'y a pas que des pressions qui puissent provoquer ces dérangements. La piézoélectricité fait apparaître des charges aux extrémités des axes binaires, la stréphoélectricité les développe autour de l'axe optique. Le premier phénomène se soumet aux conditions de symétrie cristallographique : l'axe optique est un axe ternaire; le second semble tenir compte plus particulièrement de la structure atomique. Tout comme pour la lumière, l'axe optique ne révèle pas la symétrie ternaire, mais accuse par contre le pouvoir rotatoire.

Le fait est que toute trace des axes électriques disparaît, car le dégagement n'est pas plus accusé aux extrémités de ces axes qu'en tel autre point intermédiaire : il est de révolution. Par contre il procède de la structure hélicoïdale du quartz, puisque ses polarités sont liée au sens de la rotation optique. Cette dernière particularité, sur laquelle je ne peux, faute de place, m'appesantir, n'est pas, comme on pourrait le supposer à première vue, l'apanage exclusif de la stréphoélectricité. On sait en effet qu'en piézoélectricité le signe du dégagement par pression sur l'arête de l'hexaèdre qui porte la facette rhombe est négatif. Or c'est la position de cette facette par rapport à une face p de la pyramide du quartz qui révèle le sens de la rotation optique. On pourrait voir dans ce concours de circonstances autre chose qu'un simple effet du hasard.

Je ne me fais pas d'illusion sur la fragilité des arguments qui plaident en faveur de l'indépendance de la stréphoélectricité à l'égard de la piézoélectricité, mais ces arguments puisés dans les déformations statiques gagneront à être corroborés par les résultats que m'ont fourni les quartz en vibration.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la force électromotrice produite par l'écoulement de la vapeur d'eau.* Note de M. **Albert Milhoud**, présentée par M. Charles Fabry.

De nouvelles expériences m'ont confirmé la production d'une force électromotrice qui est bien proportionnelle à la pression d'admission, quand la vapeur s'échappe dans une tuyère présentant une section étranglée. J'ai indiqué ([1]) que le phénomène électrique se produit toujours en régime *turbulent;* j'ai employé cette expression par opposition au régime laminaire pour lequel l'effet est inexistant. En fait il s'agit d'un régime *troublé*, qui est nettement tourbillonnaire. J'ai en effet photographié le jet de vapeur s'échappant dans l'atmosphère, au moyen d'un dispositif permettant un éclairage instantané par étincelle d'induction (stroborama). Le jet apparaît sous la forme d'ondes stationnaires déformées par le régime tourbillonnaire de l'écoulement.

J'ai poursuivi mes essais en vue de rechercher les différents facteurs qui ont de l'influence sur la production de la force électromotrice.

Au point de vue de la mécanique des fluides, on se trouve dans le domaine des vitesses d'écoulement supérieures à celles du son dans le fluide. En ce qui concerne la forme de la tuyère j'ai obtenu de bons résultats avec une tuyère ayant un étranglement précédé d'un angle vif. Les expériences que je relate ci-dessous ont été faites avec la même tuyère.

D'autre part la présence des gouttelettes de liquide dans la vapeur est nécessaire, cette dernière n'agissant que pour véhiculer les particules liquides et les soumettre à une violente agitation. L'eau de la chaudière contient des traces d'impuretés, qui sont alors entraînées par primage; des observations faites alors que l'eau contenait des traces de carbonate de soude m'ont conduit à penser que la composition du liquide devait intervenir. Un dispositif, pris en dérivation sur la chaudière, m'a permis de faire passer à volonté dans la tuyère des gouttes très divisées de solutions de composition connue, en pulvérisant le liquide par un ajutage très fin.

J'ai étudié ainsi la force électromotrice pour des solutions aqueuses de diverses concentrations. J'ai observé des modifications importantes de l'effet électrogénique, qui semble dépendre à la fois de la conductivité de la

---

([1]) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1586.

solution, en ce qui concerne la grandeur de la force électromotrice, et de son degré d'acidité *réelle* (c'est-à-dire de la quantité d'ions H^+ réellement présents dans l'unité de volume) en ce qui concerne le sens de la force électromotrice. Les solutions doivent être très diluées; les concentrations supérieures à la solution millinormale produisent des jets trop conducteurs et la tension est alors trop faible pour que l'électromètre dont je me sers puisse la mesurer.

P_c étant la pression critique et p la pression d'échappement, le rapport $E/P_c - p$ de la force électromotrice E à la différence entre la pression critique et la pression d'échappement reste constant. Mais ce rapport diminue en même temps que la conductivité augmente. Comme le montre le relevé suivant, résumant les résultats obtenus, *ce rapport a une variation sensiblement proportionnelle à la résistivité du liquide.*

Variation de la force électromotrice en fonction de la résistivité du liquide entraîné.

Tuyère en cuivre avec entrée en chicane et ajutage cylindrique.
Section minimum 3^{mm^2}.
L'échappement se fait dans l'atmosphère ($p = 1000$ g/cm²).

Solution (0,001 N).	$P_c - p$. en g.cm².	E en volts.	$\frac{E}{P_c - p}$	$\varkappa$ en mhos/cm.	ρ en ohms/cm.
SO^4Cu...........	180	100	0,56	$0,9.10^{-4}$	$11,1.10^3$
»	460	250	0,54	»	»
NaCl............	300	125	0,42	$1,2.10^{-4}$	$8,4.10^3$
»	480	200	0,41	»	»
NaOH...........	440	100	0,22	$2,1.10^{-4}$	$4,9.10^3$
»	650	150	0,23	»	»

$\varkappa$ est la conductivité, d'après le *Recueil des constantes*, ρ est la résistivité.

L'acidité des solutions intervient pour la polarité. Avec de l'eau seule, le jet est généralement positif. L'introduction dans la vapeur de goutelettes de composition connue, montre *qu'une solution acide donne un jet positif, une solution basique un jet négatif*, la tuyère étant toujours de signe contraire. Le phénomène est très net quand, dans un jet positif, on introduit la moindre trace de solution basique, la polarité change et il faut nettoyer longuement la tuyère pour avoir à nouveau un jet positif avec de l'eau seule. Des traces d'huile donnent le même résultat qu'une solution basique.

Toutes les autres conditions étant les mêmes, la force électromotrice mesurée est de l'ordre d'une centaine de volts (au lieu de quelques milliers avec de l'eau seule) quand les gouttes de liquides entraînées par la vapeur contiennent des substances conductrices. Mais il semble que la quantité d'électricité pouvant être débitée soit supérieure; j'ai pu en effet obtenir par intermittence des courants de l'ordre du milliampère, qui rendent lumineuse une lampe au néon branchée entre jet et tuyère, ce qui, sous 100 volts, donne sensiblement la puissance de 0,1 watt mesurée précédemment avec un jet de vapeur ordinaire alimentant un condensateur à décharge de capacité connue.

MAGNÉTISME. — *Remarques sur l'énergétique de deux feuillets placés au sein d'un milieu polarisable.* Note de M. J. **Cayrel**, présentée par M. Paul Janet.

Considérons, tel que nous l'avons envisagé [1], le problème du rapprochement de deux feuillets identiques infiniment éloignés l'un de l'autre, et *supposons que le déplacement du feuillet transporté s'effectue à l'intérieur d'un liquide polarisable de perméabilité* μ.

Remplaçons les feuillets par les distributions superficielles équivalentes (couches doubles) de la théorie de Poisson et imaginons les deux séries S et S′ de transformations ci-après définies :

Série S. — 1° On laisse entrer le liquide à l'intérieur des couches doubles F_1 et F_2 infiniment éloignées l'une de l'autre. La perméabilité de l'espace intérieur aux couches doubles primitivement égale à 1 devient égale à μ. L'énergie [2] du système *au cours du remplissage* varie de δW;

2° On rapproche F_1 de F_2 jusqu'à accoler la face sud de F_1 à la face nord de F_2. Corrélativement les forces magnétiques appliquées à F_1 effectuent un travail $\mathfrak{T}$.

Série S′. — 1° On transporte F_1 comme il vient d'être dit, *mais sans laisser pénétrer le liquide à l'intérieur des couches doubles* [3]. Le travail accompli est $\mathfrak{T}'$;

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 534.

(2) $W = 1/8\pi \int \mu \mathcal{H}^2 \, dv$.

(3) Ce cas correspond *seul* à celui de *feuillets réels* impénétrables au liquide.

2° Une fois que les couches doubles sont accolées on laisse pénétrer le liquide dans F_1 et dans F_2. L'énergie du système varie alors de $\delta W'$.

Puisque *l'état initial* et *l'état final* du système sont respectivement *identiques* pour les deux séries de transformations, on peut écrire

$$\mathcal{T}' - \delta W' = \mathcal{T} - \delta W, \tag{1}$$

$-\delta W$ et $-\delta W'$ étant les *énergies de remplissage* des couches doubles dans les deux cas.

D'autre part le travail $\mathcal{T}$ accompli *lorsque le liquide de perméabilité* μ *remplit l'espace entier* est μ fois plus faible que dans le vide. On a

$$\mathcal{T} = \frac{\mathcal{T}_0}{\mu}. \tag{2}$$

D'autre part, je démontre que l'on a

$$-\delta W + \delta W' = \mathcal{T}_0\left(\mu - \frac{1}{\mu}\right);$$

d'où, en tenant compte des relations (1) et (2),

$$\mathcal{T}' = \mu\mathcal{T}_0. \tag{6}$$

Le travail des forces magnétiques au sein du liquide est μ fois plus grand que dans le vide. Les forces sont donc elles-mêmes *multipliées* par μ *comme dans le cas de deux courants*. On retrouve par un calcul élémentaire la règle de Chipart concernant les feuillets.

SPECTROSCOPIE. — *Analyse spectrographique quantitative des métaux alcalins. Application au cæsium dans les eaux minérales.* Note de M. **Robert Bossuet**.

Afin de déterminer la teneur en métaux alcalins des eaux minérales, nous avons adopté une méthode qui consiste à photographier, au moyen d'un spectrographe, une flamme oxyacétylénique dans laquelle on volatilise quantitativement les sels contenus dans la liqueur.

En notant, pour une concentration donnée, la limite de disparition des raies ultimes, nous appliquons en réalité une méthode photométrique de grande sensibilité, au moins aussi précise que les techniques fondées sur la mesure directe du noircissement de la plaque. De plus, la substance étant progressivement et entièrement volatilisée par la flamme suivant un pro-

cédé publié antérieurement ([1]), l'émission lumineuse est très régulière. La flamme oxyacétylénique, beaucoup plus facile à régler qu'un arc ou qu'une étincelle, permet d'obtenir une image fixe, de dimensions semblables d'une expérience à l'autre, et dans un rapport constant avec la surface de la fente.

Toutes ces raisons nous ont permis d'obtenir, par une méthode assez rapide, des résultats quantitatifs approchés à 5 pour 100 environ dans la recherche du cæsium contenu à l'état de traces dans les eaux minérales. La difficulté de réaliser cette opération par voie chimique nous a amené à instituer une telle méthode.

Le mode expérimental suivi consiste à prélever 1/40e de centimètre cube d'une liqueur obtenue en concentrant l'eau minérale ou en dissolvant les chlorures alcalins préalablement séparés. On photographie ensuite le spectre d'émission provenant de la volatilisation totale du résidu de cette fraction de liquide. Le même essai, renouvelé sur des liqueurs de dilutions croissantes, permet de déterminer la limite de disparition de la raie ultime du cæsium λ 4555,3 U. Les photographies se font sur le même cliché en adoptant une fois pour toutes des conditions expérimentales identiques à celles dans lesquelles on a préalablement, et par la même méthode, étudié des liqueurs synthétiques.

Sources minérales.	Teneurs en milligrammes de CsCl par litre.
	mg
Bourbonne (source n° 13)	2,00
Maizières (source Romaine)	1,90
Pechelbronn (source thermale)	1,50
La Bourboule (source Choussy)	0,90
Vichy (source Grande-Grille)	0,35
Vichy (source Chomel)	0,35
Santenay (source Lithium)	0,35
Royat (source Saint-Mart)	0,28
Moyeuvre (source Pérotin)	0,18
Mont-Dore (source Madeleine)	0,12

Pour éviter de tenir compte des perturbations spectrales ([2]) qui peuvent provenir de la présence des autres métaux dans la flamme, les liqueurs

([1]) Bossuet, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 469.

([2]) Gooch and Phinney, *Am. J. Sc.*, 3e série, 44, 1892, p. 392.

synthétiques contenaient ces derniers dans des proportions sensiblement équivalentes à celles des eaux minérales.

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessus.

Les nombres que nous avons trouvés pour le cæsium dans l'eau de Bourbonne sont très inférieurs à ceux donnés par Grandeau [1] (32^{mg} de CsCl par litre).

Cette méthode, qui s'applique aux cinq métaux alcalins, donne également de bons résultats dans le dosage des traces de rubidium, dosage que l'on ne peut réussir facilement par voie chimique.

SPECTROSCOPIE. — *Absorption et fluorescence des vapeurs d'halogénures cuivreux.* Note de M. **Jean Terrien**, présentée par M. Aimé Cotton.

1. Ritschl a étudié en 1927 les bandes d'absorption de la vapeur de chlorure cuivreux et les a classées en cinq systèmes, attribuables à la molécule diatomique CuCl; ces bandes sont dans le visible et se retrouvent, moins nettes, comme bandes d'émission dans le spectre de la flamme. J'ai observé dans l'ultraviolet une absorption continue qu'il faut attribuer aux molécules polymérisées Cu^2Cl^2 : elle apparaît dès 350° (pression $0^{mm},1$ de mercure), température à laquelle la vapeur n'est pas encore dissociée, tandis que les bandes de Ritschl s'observent au-dessus de 1000°, et mieux encore à la température de l'arc électrique. A faible pression ($p = 0^{mm},15$), cette absorption continue commence à λ 2350, présente un maximum à λ 2230, décroît, et croît de nouveau de λ 2150 à la limite de transparence du quartz. Aux pressions plus élevées, l'absorption générale augmente, le minimum voisin de λ 2150 n'est plus discernable, le commencement recule vers les grandes longueurs d'ondes; sous la pression $p = 20^{mm}$ (750°), toutes les longueurs d'ondes inférieures à λ 3300 sont absorbées.

2. Si la vapeur est traversée par un faisceau intense de lumière ultraviolette convenable, elle émet une faible fluorescence, dont la teinte passe du bleu vert au bleu lorsqu'on augmente la pression. Son spectre comprend : 1° des bandes à structure qui sont les bandes de Ritschl, avec des intensités un peu différentes, les niveaux vibrationnels de l'état normal étant plus développés qu'en absorption; 2° le doublet de résonance du cuivre

(1) *An. Ch. Ph.*, 3e série **67**, 1863, p. 155.

λ3247 — 3274; 3° quelques raies d'arc du cuivre, provenant de niveaux plus élevés, faibles, et variables avec le spectre de la lumière excitatrice (étincelle entre les électrodes de Cd, Zn, Cu ou Al).

L'émission des bandes visibles n'est pas une résonance excitée par les radiations visibles de l'étincelle, car elle cesse (ainsi que l'émission du doublet) si l'on supprime l'ultraviolet, tandis qu'elle persiste si l'on isole les radiations ultraviolettes convenables.

Afin de déterminer quelles radiations sont capables d'exciter la fluorescence, j'envoie dans la vapeur des faisceaux monochromatiques disposés verticalement par un prisme de quartz et j'observe leur parcours : le phénomène, à peine visible, est net sur une photographie posée une heure, sur sur une plaque sensibilisée par un léger voile, avec un objectif achromatique quartz-eau qui recueille aussi l'émission ultraviolette. Sont actives toutes les radiations intenses de longueur d'onde inférieure à λ2400 environ.

Le bromure cuivreux donne des résultats analogues. L'absorption ultraviolette continue s'étend depuis les plus courtes longueurs d'ondes transmissibles par le quartz sur une région d'autant plus étendue que la pression est plus forte; aux faibles pressions, on distingue un maximum d'absorption à λ 2300, et une transparence relative à λ 2230. La fluorescence peut être excitée par les mêmes radiations; elle passe du bleu vert à l'indigo lorsqu'on augmente la pression de la vapeur. Au spectrographe, on obtient les trois types d'émission trouvés pour Cu Cl.

3. Pour les deux sels, si l'absorption semble se séparer en deux régions, l'excitation dans l'une et dans l'autre ne donne que de faibles différences dans la répartition des intensités dans le spectre de fluorescence.

Les résultats expérimentaux sont encore insuffisants pour permettre une interprétation; l'examen du bilan énergétique permet seulement de rejeter quelques hypothèses qui auraient pu paraître naturelles. Nous avons vérifié par une expérience directe que l'intensité émise est proportionnelle à la première puissance de l'intensité excitatrice : les états excités sont donc atteints par l'absorption d'un seul quantum de courte longueur d'onde. L'énergie acquise par une molécule Cu^2Cl^2 qui absorbe un quantum λ 2200 est 5,5 volts-électron, elle est insuffisante pour dissocier cette molécule en deux molécules Cu Cl et exciter l'une d'elles : il faudrait, si l'on admet les données thermochimiques et optiques actuelles, $3,3 + 3 = 6,3$ volts. La même énergie, acquise par une molécule Cu Cl libérée par dissociation thermique (ces molécules doivent être rares), est insuffisante pour la dissocier et exciter l'atome de cuivre à l'état $2\,^2P$: il faudrait $3 + 3,8 = 6,8$ volts.

Quant à l'émission faible de certaines raies atomiques du cuivre (autres que le doublet de résonance), elle pourrait être due à une résonance optique, les quelques atomes de cuivre libres ayant dans la vapeur des raies d'absorption assez élargies pour absorber des raies de l'étincelle excitatrice très voisines; on expliquerait ainsi que les variations de ce spectre dépendent surtout de l'étincelle excitatrice; les états excités atteints par l'atome de cuivre sont d'ailleurs beaucoup trop élevés pour être des produits de la dissociation optique de CuCl par les longueurs d'onde employées. Une explication analogue a été adoptée par d'autres auteurs à la suite d'expériences portant sur les halogénures de thallium, qui présentent des phénomènes semblables.

OPTIQUE VISUELLE. — *Répartition de la lumière dans l'image rétinienne d'un point éloigné.* Note de M. **Charles Lapicque**, présentée par M. Charles Fabry.

1. La répartition de la lumière dans une image ne peut être connue que par des méthodes établissant une liaison parfaite entre l'optique physique et l'optique géométrique.

De telles méthodes, permettant le calcul pratique de la diffraction à travers un instrument entaché d'aberrations, ont été édifiées et exposées notamment par Conrady (1), Buxton (2), Martin (3) et H. Chrétien (4). J'ai entrepris de les appliquer à l'étude des images rétiniennes, étude qui avait été faite antérieurement par M. Polack (5), mais en tenant compte incomplètement de la diffraction. L'image étudiée ici est celle donnée par l'œil, d'un point lumineux à l'infini, près de l'axe, émettant une lumière de puissance répartie uniformément dans le spectre en fonction de la longueur d'onde (lumière blanche peu différente de celle du Soleil). La pupille est de 4^{mm} de diamètre. Les calculs seront développés par ailleurs.

L'aberration chromatique est d'abord considérée seule (6). L'œil ne peut être au point que pour une seule longueur d'onde de la lumière inci-

(1) *Monthly Notices Roy. Astron. Soc.*, 79, 1919, p. 575.
(2) *Monthly Notices Roy. Astron. Soc.*, 81, 1921, p. 547.
(3) *Applied Optics*, I, p. 125.
(4) *Calcul des combinaisons optiques*, p. 1158.
(5) *Recherches et Inventions*, n° 32, 1922, p. 350.
(6) Sa valeur est prise dans A. Polack, *Bull. Soc. Ophtalm.*, n° 9 *bis*, 1923, p. 498.

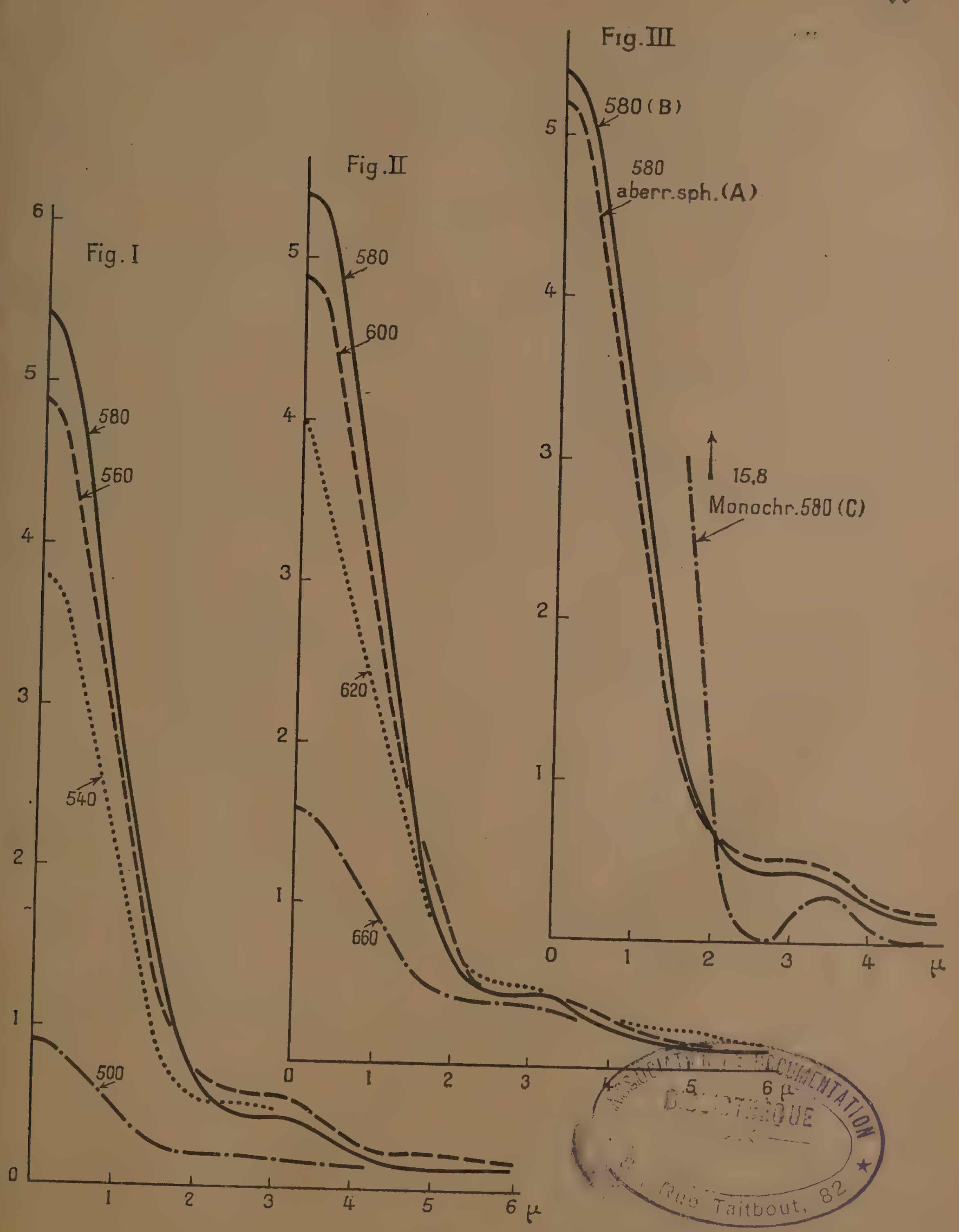


Fig. I
580
560
540
500
Fig. II
580
600
620
660
Fig. III
580 (B)
580
aberr. sph. (A)
15,8
Monochr. 580 (C)

dente, que nous appellerons « longueur d'onde d'accommodation ». Les figures I et II montrent le résultat pour diverses longueurs d'onde d'accommodation en $m\mu$. L'abscisse est la distance en μ, comptée sur la rétine à partir du centre de l'image; l'ordonnée est, en unités arbitraires, l'éclairement de la rétine compte tenu du facteur de visibilité des diverses radiations. Toutes les courbes sont établies pour une même intensité totale pénétrant dans l'œil. La longueur d'onde d'accommodation la plus avantageuse paraît être $580^{m\mu}$; or c'est bien approximativement celle sur laquelle l'œil accommode, d'après les observations de M. Polack (¹).

3. Je me suis assuré de l'action de l'aberration sphérique en utilisant les mesures de Ames et Proctor (²). La figure III montre, pour la longueur d'onde d'accommodation $580^{m\mu}$, la comparaison entre les répartitions avec aberration chromatique et sphérique (courbe A) et chromatique seule (courbe B). Les deux courbes ont une brisure à l'endroit où le disque de diffraction pour une lumière monochromatique de $580^{m\mu}$ (courbe C) présente son premier minimum nul. Cela montre le mécanisme par lequel les aberrations ne déplacent pas les contours, mais diminuent le contraste des petits objets avec le fond.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application des conductibilités électriques à l'étude des séparations dans les verres fondus.* Note (³) de M. **Marc Antoine Foëx**, présentée par M. Georges Urbain.

Les études de séparation dans les verres fondus peuvent être effectuées, soit pour une composition donnée, en faisant varier la température, soit en modifiant la composition, à température constante.

Le procédé utilisé précédemment (⁴) est discontinu, parce que pour chaque variation de température ou modification de composition, il faut tremper la perle de verre ou le creuset utilisé, pour se rendre compte des séparations qui se sont produites à haute température.

Les variations de conductibilité électrique permettent d'étudier, d'une manière continue, les précipitations solides ou les séparations de liquides, au sein des solutions à températures élevées.

(¹) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 488.
(²) *Journ. of Optical Soc. of America*, 5, 1921, p. 22
(³) Séance du 18 mars 1935.
(⁴) M. Billy et M. A. Foëx, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 57.

Appareillage (*fig.* 1). — Dans un creuset (terre réfractaire, porcelaine ou biscuit), on place deux paires d'électrodes à des niveaux différents, disposées à des hauteurs telles, que pour des bains comportant deux couches liquides, une des paires au moins se trouve baignée par un seul des liquides. Les électrodes sont de platine. En présence d'oxyde de plomb elles sont de nickel (dans ce dernier cas on travaille dans un courant d'azote).

Les conductibilités sont mesurées au moyen du montage de Kohlrausch, en mettant en circuit à l'aide d'un inverseur, un couple d'électrodes ou l'autre.

I. *Étude des solutions boro-calciques à* 1100° (*fig.* 2). — Soient (I) et (S) les courbes représentant les variations des logarithmes de nombres propor-

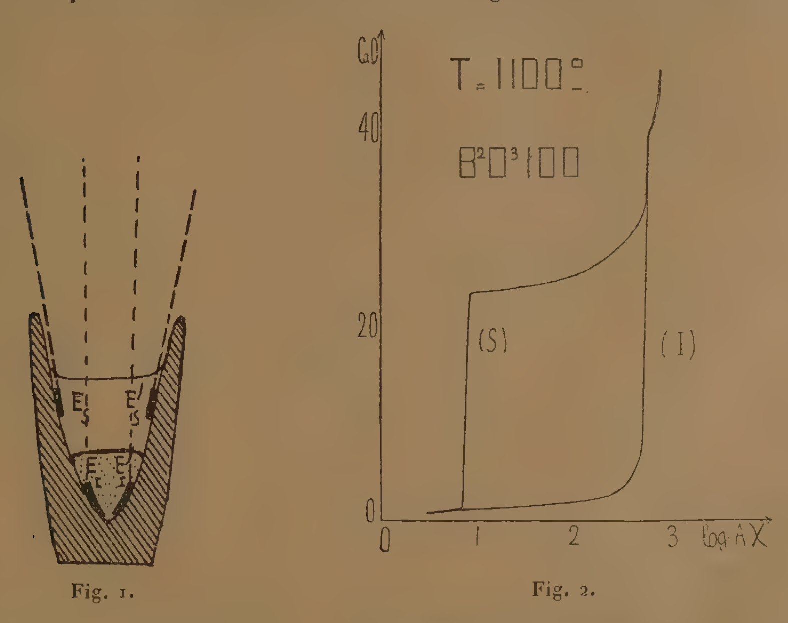


Fig. 1. Fig. 2.

tionnels aux conductibilités X (aux parties inférieures et supérieures du bain) en fonction du nombre de molécules de CaO pour 100^{mol} de B^2O^3.

Jusque vers $1^{mol},2$ de CaO les deux courbes se confondent (liquide homogène); puis elles se séparent (deux couches liquides). La conductibilité (I) augmente rapidement, puis se stabilise (les électrodes E_I, E'_I étant couvertes par la couche inférieure riche en chaux). La conductibilité (S) est d'abord stable, puis augmente rapidement (les électrodes E_S, E'_S étant submergées par la solution inférieure).

La quantité de chaux augmentant encore, la conductibilité (S) se stabilise en rejoignant la conductibilité (I) (la couche supérieure n'ayant pas encore disparu). Enfin vers 39^{mol} de CaO, les conductibilités (I) et (S) qui sont égales, augmentent (le liquide devenu homogène s'enrichit en CaO).

Le bain est agité après chaque addition de chaux. Les résultats obtenus sont semblables à ceux trouvés par Guerther [1].

II. 1° *Étude des séparations d'oxyde tungstique de leur solution dans l'oxyde borique par addition d'oxyde de plomb* (1100°) (*fig.* 3).

Nous partons de la solution initiale B^2O^3 100^{mol}, WO^3 10^{mol}. Par addition

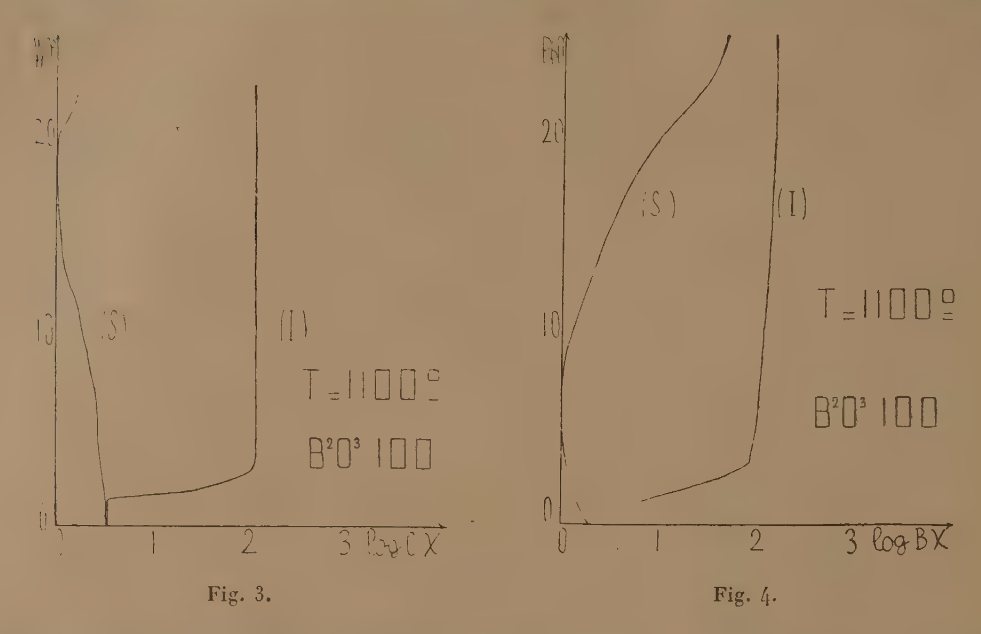


Fig. 3. Fig. 4.

progressive d'oxyde de plomb et jusque pour 5^{mol}PbO, la conductibilité (S) baisse. La condutibilité (I) augmente rapidement avec la teneur en PbO, puis se stabilise.

Pour un excès de PbO de l'ordre de 50^{mol}, les conductibilités (I) et (S) se rejoignent (homogénéisation du bain).

2° *Étude des séparations d'oxyde de plomb de leur solution dans l'oxyde borique par addition d'oxyde tungstique* (1100°) (*fig.* 4).

Nous partons de la solution initiale B^2O^3 100^{mol}, PbO 10^{mol}. Par addition progressive d'oxyde tungstique et jusque pour 20^{mol}WO^3 environ, la conductibilité (S) baisse. La conductibilité (I) augmente beaucoup avec la teneur en WO^3, mais se stabilise vite.

La séparation d'oxyde de plomb de la solution borique primitive, très importante déjà pour WO^3 10^{mol} est à peu près quantitative pour WO^3 20^{mol}.

Dans les deux cas (1 et 2) l'oxyde tungstique et l'oxyde de plomb forment à 1100°, au fond du creuset, un liquide contenant une certaine quantité

(1) GUERTLER, *Zeit. für anorg. Chem.*, 40, 1904, p. 225 et 337.

d'oxyde borique. Les études faites à 950° montrent la séparation de précipités solides.

Il faut, en agitant, dissoudre rapidement PbO pour diminuer les pertes par volatilisation, et réduire au minimum la durée des opérations pour éviter les attaques trop notables du creuset.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relations entre les propriétés optiques du milieu et les constantes photochimiques du tétraphénylrubène. Influence propre de la nature chimique de divers solvants.* Note de MM. **Charles Dufraisse** et **Marius Badoche**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ayant déterminé [1] les particularités du pouvoir absorbant du tétraphénylrubène, nous en avons recherché les répercussions sur l'oxydabilité photochimique.

Des solutions de mêmes concentrations, dans divers solvants, étaient exposées de manière uniforme au rayonnement total d'une source de lumière blanche (soleil ou arc électrique). On comparait les vitesses d'oxydation, soit par les temps nécessaires à décolorer les liqueurs, soit par les abaissements des concentrations au bout du même temps.

Le Tableau I donne les coefficients trouvés pour divers solvants, par irradiation à la lumière artificielle (arc au charbon), la vitesse en benzène étant prise pour unité, et les concentrations étant de l'ordre de 1/10000e.

Tableau I. — *Solvants purs.*

Solvant.	Premier maximum d'absorption.	Fluorescence.	Vitesses relatives d'oxydation.
	Å		
Sulfure de carbone	5375	orangée	9
Chloroforme	5300	jaune orangé	3
Iodure d'éthyle	5300	»	1
Benzène	5300	jaune	1
Acétone	5250	jaune vert	1
Éther	5225	»	0,50
Anisol	5300	jaune orangé	0,40
Pyridine	5325	»	0,25
Nitrobenzène	5350	non fluorescent	0,10

On remarque des écarts considérables, puisque l'oxygène se combine

---

[1] Charles Dufraisse et Marius Badoche, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 929.

jusqu'à près de 100 fois plus vite dans le sulfure de carbone que dans le nitrobenzène.

La première idée qui vient à l'esprit est de rattacher ces différences d'activité des solvants, pour une même lumière, aux différences de position des spectres, établies dans notre précédente note.

En gros, la vitesse est d'autant plus grande que le spectre est plus déporté vers le rouge, comme le montre la deuxième colonne du tableau, où sont consignées les positions des premiers maxima. Le phénomène pourrait dès lors s'expliquer par la forme des courbes d'émission des sources lumineuses : en se déplaçant vers le rouge, le spectre d'absorption gagnerait les régions de plus grande intensité d'énergie émise; d'où résulterait, pour le même rayonnement, un accroissement de l'absorption globale. De plus, à intensités égales, la lumière de moindre fréquence apporte plus de quanta et se montre ainsi plus efficace.

Un effet de ce genre intervient sans doute, surtout pour la lumière artificielle dont le maximum d'émission est loin du violet. Toutefois, il est déjà douteux pour la lumière solaire, qui émet son maximum dans la région 4800 Å, c'est-à-dire au delà des deux plus fortes bandes d'absorption du rubène dont les crêtes se trouvent à 4950 et 5300 Å (en benzène). Comme, d'après des expériences en cours, les quanta correspondant à ces bandes sont efficaces, on ne gagne sûrement pas d'intensité utile en déplaçant l'ensemble à l'opposé du maximum d'émission, malgré le léger gain réalisé du côté violet du spectre.

D'ailleurs, manifestement insuffisante pour justifier l'exceptionnelle activité du sulfure de carbone à la lumière solaire, l'explication tombe complètement pour l'anisol, la pyridine et surtout le nitrobenzène.

En ce qui concerne ce dernier, son pouvoir retardateur élevé doit être rapporté à son effet extincteur sur la fluorescence.

Quant aux autres solvants, leur influence propre doit être principalement d'ordre chimique, soit qu'ils exercent une action antioxygène plus ou moins intense (1), soit encore, suivant une remarque de Gaffron (2), qu'ils jouent le rôle d'accepteurs d'oxygène en réduisant l'oxyrubène à une cadence plus ou moins rapide.

---

(1) Pour des observations d'effets antioxygènes, voir Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et C. L. Butler, *Comptes rendus*, **183**, 1926, p. 101; Bowen et Steadman, *Chem. Soc.*, 1934, p. 1098.

(2) Gaffron, *Biochem. Zeitschr.*, **264**, 1933, p. 251.

De toute façon, il est indispensable, dans ce genre d'expériences, de vérifier que c'est bien l'oxyde dissociable qui se forme. Aussi avons-nous pris soin d'effectuer cette vérification principalement dans les deux cas extrêmes : celui du sulfure de carbone et celui du nitrobenzène.

Il restait enfin à examiner l'influence des mélanges de solvants. On voit sur le tableau II (irradiation à l'arc au charbon) que l'activité positive du sulfure de carbone est fortement diminuée par la présence d'éther, tandis, au contraire, que l'activité négative du nitrobenzène ne baisse pas par dilution.

Tableau II. — *Mélanges de deux solvants.*

Solvants. pour 100.		Premier maximum d'absorption.	Fluorescence.	Vitesses relatives d'oxydation.
CS^2 / Éther	75 / 25	5325 Å	jaune orangé	2
Benzène		5300	»	1
CS^2 / Éther	50 / 50	5300	»	1
CS^2 / Éther	25 / 75	5275	»	1
$C^6H^5NO^2$ / Acétone	25 / 75	5275	non fluorescent	0,08
$C^6H^5NO^2$ / Acétone	50 / 50	5300	»	0,06
$C^6H^5NO^2$ / Acétone	75 / 25	5325	»	0,05

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle de l'évaporation dans le phénomène d'imbibition présenté par les corps poreux.* Note de Mlle **Paulette Berthier**, présentée par M. Marcel Delépine.

1. Au cours de ses recherches sur le phénomène de l'imbibition dans les corps poreux (papier spongieux), Decharme [1] a signalé qu'un grand nombre de solutions (d'acides, de bases et de sels) s'élèvent plus vite que l'eau et atteignent une hauteur limite supérieure à celle qu'on obtient avec l'eau pure dans les mêmes conditions, sans donner aucune interprétation de ces résultats.

2. En opérant dans des conditions où aucune évaporation ne peut se

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, **29**, 1873, p. 415, et 5e série, **3**, 1874, p. 417.

produire, c'est-à-dire dans une atmosphère saturée d'humidité et en utilisant des bandes de papier à filtrer ayant séjourné préalablement dans la même atmosphère, nous n'avons pas retrouvé les anomalies signalées par Decharme : d'une part, avec les longueurs des bandes de papier à filtrer utilisées (38^{cm}), il ne se produit pas de limite dans l'ascension, l'eau pure et les solutions atteignant la partie supérieure des bandes; d'autre part l'eau s'élève toujours plus vite que les solutions, la vitesse étant d'autant plus faible que la viscosité de la solution est plus grande.

Nous avons retrouvé les résultats de Decharme en effectuant les expériences sans précautions spéciales dans l'atmosphère du laboratoire (état hygrométrique voisin de 0,55) avec une variété de papier à filtrer très mince (papier Durieux, marque Super, de masse superficielle $6^{mg},39$ par centimètre carré).

3. Pour obtenir plus de régularité dans les expériences d'ascension, nous les avons effectuées dans une atmosphère limitée (grand bac d'accumulateurs en verre), en présence d'une substance desséchante (Cl^2Ca ou ponce sulfurique).

A partir d'un certain niveau, les hauteurs atteintes à un instant donné, qui, en atmosphère saturée d'humidité, vont en diminuant lorsque la concentration augmente, croissent au contraire avec la concentration malgré l'influence ralentissante de la viscosité. Il semble légitime d'admettre que la vitesse d'ascension s'annule lorsque, par suite de l'évaporation, l'apport de liquide par imbibition à la tranche supérieure est compensé par la perte due à l'évaporation dans la même tranche. Dans ces conditions, la hauteur limite atteinte sera d'autant plus grande que l'évaporation est moins active, c'est-à-dire que la tension maxima de la solution est plus faible et que cette solution est plus concentrée.

4. Ayant observé la hauteur limite H_0 atteinte par l'eau en atmosphère desséchée, nous avons, sur les courbes d'ascension relatives aux expériences en atmosphère humide, relevé les valeurs H_1, H_2, H_3, inférieures à H_0, qu'atteignent les hauteurs d'ascension relatives aux solutions de concentrations c_1, c_2, c_3, lorsque la hauteur d'ascension de l'eau dans les mêmes conditions a la valeur H_0. Les hauteurs limites atteintes par les solutions en atmosphère desséchée étant respectivement H'_1, H'_2, H'_3, les écarts : $\mathcal{E}_1 = H'_1 - H_1$, $\mathcal{E}_2 = H'_2 - H_2$, $\mathcal{E}_3 = H'_3 - H_3$, mesurent l'influence exercée sur le phénomène par le dessèchement de l'atmosphère où se produit l'ascension. Ces écarts sont d'autant plus grands : 1° que la quantité d'eau e évaporée par centimètre carré de la bande est plus grande, 2° que la tension

maxima de la solution est plus faible. C'est ce que montrent les nombres suivants donnant, pour diverses solutions d'acide sulfurique de concentration c étudiées à 20°C, les hauteurs limites atteintes H′ et les valeurs de $\mathcal{E}$, de F et du quotient $k = e/e_0$ (e_0 désignant l'évaporation relative à l'eau).

c.	H′.	$\mathcal{E}$.	F_{mmHg}.	k.
0	22,7	0	17,5	1
0,2N	31,5	7,5	17,4	0,712
N	37	15,6	17,2	0,452
2N	37,5	16,7	16,5	0,383

Les courbes représentant $\mathcal{E}$ en fonction de F ou de k sont d'allure régulière.

Des expériences analogues, faites avec des solutions de glycérine et de divers sels, ont donné des résultats tout à fait comparables.

Tous les effets précédents s'atténuent ou disparaissent lorsqu'on constitue le support destiné à l'étude de l'imbibition par la juxtaposition de plusieurs bandes de papier à filtrer, ce qui a pour effet d'affaiblir l'influence de l'évaporation.

5. En résumé, les anomalies signalées par Decharme dans ses expériences d'imbibition peuvent être attribuées à l'évaporation de l'eau par le support poreux dans l'atmosphère non saturée d'humidité qu'il utilisait; d'où la nécessité, lorsqu'on veut obtenir des résultats comparables, d'opérer dans une atmosphère saturée d'humidité et avec des bandes de papier également saturées d'humidité [1] par un séjour suffisamment prolongé dans la même atmosphère.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition de l'acide permanganique et du bioxyde de manganèse.* Note de M. **Pierre Dubois**, présentée par M. Georges Urbain.

Préparation de la solution d'acide permanganique. — On obtient facilement des solutions concentrées d'acide permanganique par l'action de l'acide sulfurique sur le permanganate de baryum qui, à 18°, donne une solution saturée, 1,41 moléculaire. On y verse la quantité nécessaire

(1) A. Boutaric et M. Peyraud, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1218.

d'acide sulfurique en évitant tout échauffement. On filtre et vérifie l'absence d'ions SO^{4--} ou Ba^{++} en solution. L'oxygène est dosé par l'acide oxalique en solution sulfurique. Le sulfate manganeux obtenu sert à la détermination du manganèse. Pour l'acidimétrie on utilise de la potasse en suivant la neutralisation de l'acide permanganique avec une électrode platinée saturée d'oxygène. L'analyse est en accord avec la formule $(MnO^4H)^n$ avec une précision de 0,5 pour 100.

Étude de la solution d'acide permanganique. — La solution concentrée, environ 2,6 moléculaire, cristallise vers — 11°. Les cristaux obtenus, à des températures de plus en plus basses, contiennent, après essorage, à leur température de formation, des quantités croissantes d'acide permanganique. Ils sont donc formés de glace imprégnée de cet acide.

La solution 2,6 moléculaire se décompose à la lumière diffuse du laboratoire, assez rapidement à la température ordinaire et sent fortement l'ozone. En 3 jours elle est devenue environ 2 moléculaire. Avec une solution plus étendue, 0,3 moléculaire, on a une destruction totale en 2 mois environ. Dans tous les cas le bioxyde obtenu est impur (environ $MnO^{1,95}$).

Préparation de bioxyde de manganèse pur. — Les diverses méthodes connues donnent un produit impur, caractérisé par un déficit en oxygène ou la présence d'oxydes étrangers, difficiles à éliminer par des lavages, même électrolytiques. Cependant, on peut purifier ces produits, par des traitements répétés à l'acide nitrique bouillant, lavage électrolytique à l'eau, puis séchage. Ainsi, avec l'oxyde impur donné par la décomposition thermique du nitrate [1], vers 300°, comme avec l'oxyde $MnO^{1,95}$ préparé précédemment, j'ai obtenu du bioxyde pur. Toutefois, alors qu'à 100°, le premier devient rapidement anhydré, l'autre, après 2 jours de séchage à cette température, a la formule $MnO^2.0,56\,H^2O$. En vue de déceler, éventuellement, des hydrates décomposables au-dessous de 100°, il était souhaitable de réaliser une méthode donnant directement, à la température ordinaire, du bioxyde pur. On l'obtient en ajoutant à la solution d'acide permanganique de l'acide nitrique concentré. Après lavage électrolytique à l'eau, passage à la presse, séchage à la température ordinaire, l'analyse du produit est en accord avec la formule $MnO^2.1,66\,H^2O$.

Décomposition thermique de ces différents bioxydes (*fig.* 1). — Elle est faite dans l'air, à température régulièrement croissante, avec une balance

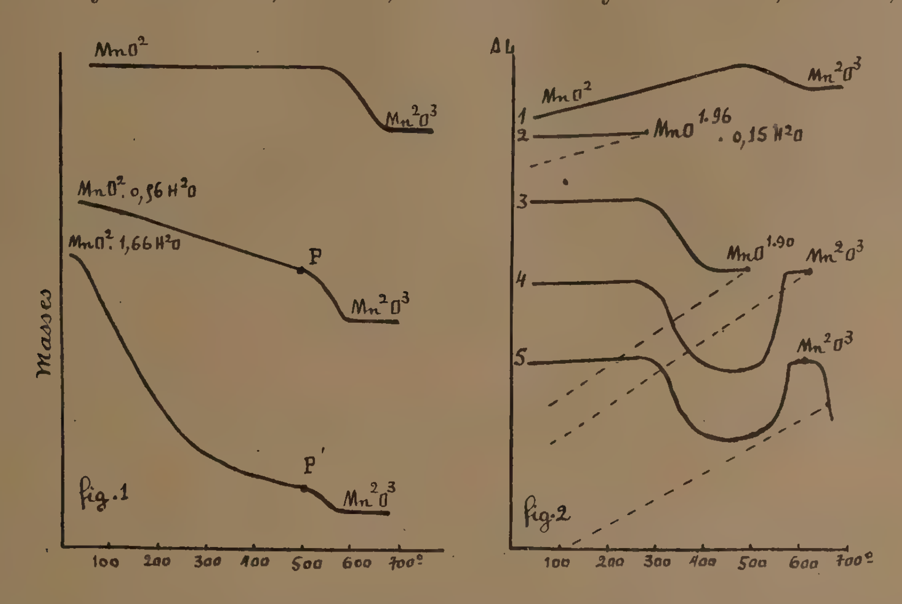
---

[1] Pierre Dubois, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1502.

spéciale (*loc. cit.*) permettant l'enregistrement photographique de la courbe : variation de masse en fonction de la température.

Le bioxyde obtenu à partir du nitrate se décompose, vers 600°, en donnant du sesquioxyde.

Le bioxyde $MnO^2 . 0,56 H^2O$, comme le bioxyde $MnO^2 . 1,66 H^2O$, pré-



parés à partir de l'acide permanganique, perdent de l'oxygène dès 200° et conservent des traces d'eau jusque vers 500° avant de donner du sesquioxyde. Les courbes ne montrent l'existence d'aucun hydrate défini et la composition en P ou P′ est un peu variable avec les facteurs de l'expérience. Dans l'azote ou l'oxygène on obtient des résultats identiques à des températures un peu différentes.

Étude dilatométrique de ces bioxydes (*fig.* 2). — Elle est faite par une méthode antérieurement décrite [1]. Des bâtonnets de bioxyde préparé par le nitrate sont obtenus par agglomération à la presse. Ils donnent la courbe 1. Les courbes 2, 3, 4, 5 sont relatives à l'oxyde $MnO^2 . 0,56 H^2O$: les expériences étant arrêtées à des stades de plus en plus avancés de décomposition. Des cylindres préparés par moulage d'une pâte puis séchage, pendant plusieurs jours, à 100°, ont servi à cette étude. Elle montre, par l'analyse des produits, le départ progressif d'oxygène à partir de 250° et permet deux hypothèses : l'existence d'un composé défini

(1) Pierre Dubois et Édouard Rencker, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 131.

de formule approximative $MnO^{1,90}$ ou le passage d'une première à une deuxième variété allotropique, impures, du bioxyde. D'après les courbes de refroidissement, en pointillé, on voit que le retrait masque partiellement la dilatation. Avec le bioxyde $MnO^2.1,66H^2O$, ce retrait est si important dès 80° qu'on ne peut continuer l'étude.

Conclusions. — Le bioxyde préparé par voie sèche, à partir du nitrate, semble différent du bioxyde préparé, par voie humide, à partir de l'acide permanganique. Le premier peut être obtenu pur et anhydre. Il se décompose vers 600°. Le deuxième retient de l'eau, sans qu'il paraisse exister d'hydrate défini, jusque vers 500°. Il perd de l'oxygène dès 250°. Avant de donner du sesquioxyde à 600°, il doit former, d'après la dilatométrie, un oxyde voisin de $MnO^{1,90}$ ou se transformer par allotropie. Cette dernière hypothèse est, d'après les faits observés, la plus vraisemblable.

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelle méthode de préparation du vanadium pur.* Note de M. **André Morette**, présentée par M. Georges Urbain.

L'isolement du vanadium pur a fait l'objet de nombreux travaux au cours desquels il s'est révélé difficile à réaliser. La réduction des chlorures anhydres par l'hydrogène ou par le sodium permit à Roscoë [1] d'obtenir pour la première fois un produit pulvérulent titrant 92 à 95 pour 100 de vanadium. Récemment, Döring et Geiler [2], reprenant cette méthode, ont préparé du vanadium pur en soumettant le trichlorure à l'action de l'hydrogène, mais leur procédé reste d'une exécution longue et délicate.

Nous avons pensé que la réduction des chlorures anhydres de vanadium par un métal tel que le magnésium ou le calcium, plus maniable que le sodium, nous conduirait au vanadium pur avec moins de difficulté. Nous indiquerons tout d'abord dans cette Note les résultats satisfaisants que nous a fournis le magnésium réagissant, soit sur les vapeurs de tétrachlorure, soit sur le dichlorure de vanadium.

I. Le tétrachlorure de vanadium résulte de l'action d'un courant de chlore à 500-600° sur de la fonte de vanadium préparée au four à arc, ce qui permet de l'obtenir exempt d'oxychlorures. Ce corps entraîné à l'état

---

(1) *Philosophical Transactions*, 159, 1869, p. 679; *Ann. Ch. Phys.* (Suppl.), 7, 1870, p. 70.

(2) *Zeits. an. allg. Chem.*, 221, 1934, p. 56.

de vapeur par un courant d'hydrogène pur et sec passe sur du magnésium pur en limaille placé dans une nacelle de magnésie, disposée elle-même dans un tube chauffé électriquement. L'appareil était conçu de manière à éliminer toute cause d'altération possible des substances mises en œuvre.

Une première expérience d'une durée de 2 heures et demie a été faite en élevant progressivement la température jusqu'à 700°. Après refroidissement, la nacelle retirée du tube était enduite d'un feutrage de cristaux de dichlorure et de trichlorure de vanadium recouvrant une masse grisâtre hygroscopique. Celle-ci a été traitée par l'eau, puis le résidu insoluble après lavage a été desséché à froid dans le vide. Nous avons obtenu ainsi une poudre grise titrant 99,3 pour 100 de vanadium. D'autres échantillons d'une pureté semblable ont pu être préparés aisément par ce procédé.

II. Le dichlorure de vanadium employé dans notre deuxième série d'expériences résultait de l'action de l'hydrogène sur le tétrachlorure de vanadium à 750-800°.

Le dichlorure de vanadium se présente en paillettes micacées vert pomme, peu sensibles à l'action de l'eau, comme l'ont signalé Ruff et Lickfett [1], et contrairement à ce qu'avait indiqué Roscoe (*loc. cit.*). On observe que le passage de ce corps en solution aqueuse ne se fait que très lentement et seulement après oxydation, en donnant à la liqueur la coloration brune caractéristique de la trivalence du vanadium.

La réduction, par le magnésium, du dichlorure de vanadium a été réalisée de la façon suivante. On agglomère très rapidement en pastilles au mortier d'Abich, un mélange de deux parties de dichlorure de vanadium avec une partie de limaille de magnésium. Celles-ci sont alors disposées dans une nacelle de magnésie qui est ensuite placée dans un tube de quartz dans lequel on peut faire le vide ou créer une atmosphère d'argon ou d'hydrogène purs.

Nous avons obtenu dans ces conditions, à une température ne dépassant pas 700° et en un laps de temps variant d'une heure à deux heures et demie, un produit titrant de 98,9 à 99,5 pour 100 de vanadium.

III. Le métal préparé par l'un ou l'autre de ces deux procédés se présente sous la forme d'une poudre métallique gris mat, qui brûle en émettant des étincelles brillantes lorsqu'on la projette dans la flamme d'un brûleur Bunsen. Il réagit violemment avec l'acide azotique concentré en donnant quantitativement après dessiccation une substance possédant les caractères

---

(1) *Ber. d. chem. Ges.*, 44, 1911, p. 509.

de l'anhydride vanadique; il est solubilisé par l'acide fluorhydrique et reste inaltéré en présence d'acide chlorhydrique.

L'action du magnésium à une température voisine de 700° sur le dichlorure de vanadium, soit au fur et à mesure de sa formation par réduction du tétrachlorure dans l'hydrogène, soit directement, fournit donc d'une façon aisée du vanadium pratiquement pur. Ceci s'explique par la température relativement basse à laquelle la réaction s'accomplit et la faible durée de l'opération.

EFFET RAMAN ET CHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'isomérie citronellol-rhodinol au moyen de la spectrographie Raman.* Note [1] de MM. **Y.-René Naves**, **Georges Brus** et **Jean Allard**, transmise par M. Paul Sabatier.

On admet que le citronellol et le rhodinol sont des mélanges des deux alcools isomères :

$$\begin{array}{l} CH^2OH - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2 - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH^2 \text{ (forme } \alpha) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH^2OH - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2 - CH^2 - CH = \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} - CH^3 \text{ (forme } \beta) \end{array}$$

Bourguel [2] a montré que le spectre Raman d'un éthylénique présente une raie forte vers 1600 dont la fréquence est influencée par les substitutions voisines de la double liaison.

Ainsi, pour les carbures suivants, présentant un enchaînement terminal analogue à celui des alcools ci-dessus, la fréquence de la liaison éthylénique est :

Méthyl-2-butène-1	1652 cm⁻¹	[3]
Méthyl-2-butène-2	1679 »	
Méthyl-2-octène-1	1647 »	[3].
Méthyl-2-octène-2	1677 »	

Les S. R. du citronellol et du rhodinol ont été étudiés par Gredy [4]

---

[1] Séance du 18 mars 1935.

[2] *Bull. Soc. Chim. France*, 4e série, 53, 1933, p. 480.

[3] Bourguel et Piaux, *Bull. Soc. Chim. France*, 4e série, 51, 1932, p. 1041.

[4] *Comptes rendus*, 155, 1932, p. 313.

et par Bonino et Cella [1], sur des produits commerciaux d'origine et de pureté incertaines.

L'obtention de ces alcools à l'état pur, très difficile, est rarement réalisée [2]. Aussi, nous avons jugé utile, dans un travail d'ensemble sur l'isomérie $\alpha\beta$ de ces alcools et de leurs dérivés, d'étudier les S. R. de produits obtenus *à partir des huiles essentielles et purifiés aussi loin que possible*.

Chaque préparation a été divisée par distillation en six fractions dont les S. R. sont identiques. L'origine de ces échantillons et les caractéristiques des fractions 3 [3] sont les suivantes :

I. *Acide citronellique* (ex-essence de citronelle de Java) :

$E_{10} = 139^\circ\text{-}140^\circ$; $d_4^{20} = 0,9280$; $n_D^{20} = 1,4537$; $[\alpha]_j = +7^\circ,34$; $[\alpha]_v = +8^\circ,15$; $[\alpha]_i = +14^\circ,78$; $\frac{\alpha_i}{\alpha_v} = 1,81$; $\frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,06$; I. A. = 329,0; I. Br = 94,0.

2° *Citronellol* (réduction selon Bouveault et Blanc du citronellate d'éthyle):

$E_{10} = 103^\circ\text{-}104^\circ$; $d_4^{20} = 0,8551$; $n_D^{20} = 1,4562$; $[\alpha]_j = +5^\circ,11$; $[\alpha]_v = +5^\circ,83$. I. E. (après acétylation) : 284; I. E. (après formylation à 100°) : 306; I. Br. : 102,3.

3° *Citronellal* (ex-essence de citronelle de Java) :

$E_{10} = 88^\circ$; $d_4^{20} = 0,8515$; $n_D^{20} = 1,4468$; $[\alpha]_j = +13^\circ,14$; $[\alpha]_v = +15^\circ$; $[\alpha]_i = +33^\circ,12$; $\frac{\alpha_i}{\alpha_v} = 2,15$; $\frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,52$; citronellal °/₀ (oximation) = 99,7.

4° *Citronellol* réduction du citronellal à froid par le butylate d'aluminium :

$E_{11} = 105^\circ\text{-}105^\circ,5$; $d_4^{20} = 0,8550$; $n_D^{20} = 1,4559$; $[\alpha]_j = +4^\circ,46$; $[\alpha]_v = +5^\circ,02$. I. E. (après acétylation) : 283,5; I. E. (après formylation à 100°) : 303; I. Br = 103.

5° *Citronellol* [4] (réduction sur nickel du mélange citronellal et géraniol ex-essence de citronelle, plus citronellol de cette essence) :

$E_{10} = 103^\circ\text{-}104^\circ$; $d_4^{20} = 0,8528$; $n_D^{20} = 1,4550$; $[\alpha]_j = +3^\circ,45$; $[\alpha]_v = +3^\circ,87$; I. E. (après acétylation) : 284,4; I. E. (après formylation à 100°) : 304,8; I. Br. : 97,1.

6° *Citronellol* (= rhodinol, ex-essence de géranium de la Réunion, purifié par traitement au chlorure de benzoyle selon Barbier et Bouveault) :

$E_{10} = 103^\circ\text{-}104^\circ$; $d_D^{20} = 0,8562$; $n_D^{20} = 1,4560$; $[\alpha]_j = -2^\circ,40$; $[\alpha]_v = -2^\circ,81$; I. E. (après acétylation) : 284,0; I. E. (après formylation à 100°) : 304,8; I. Br. : 105,0.

---

(1) *Mem. Accad. Ital. Chim.*, 3, 1932, p. 5 à 41.
(2) Glichitch et Naves, *Les parfums de France*, 11, 1933, p. 161.
(3) Les autres fractions ont des caractéristiques très voisines.
(4) Ce produit contient environ 6 à 8 pour 100 de dihydrocitronellol.

Les fréquences Raman observées sont les suivantes ([1]) :

Acide citronellique (*échantillon* 1). — 867 (f2); 851 (f1); 956 (bf1); 1028 (f1); 1084 (bf1); 1295 (f1); 1353 (f2); 1382 (*n*5); 1439-1465 (bf10); 1653 (f1); 1679 (*n*12).

Citronellol (*échantillon* 2). — 1110 (f1); 1146 (f1); 1295 (f3); 1323 (f2); 1346 (f2); 1382 (*n*8); 1434-1459 (bf10); 1660 (f3); 1677 (*n*12).

Citronellal (*échantillon* 3). — 802 (f1); 981 (f1); 1077 (f2); 1087 (f1); 1105 (f2); 1233 (f1); 1295 (f1); 1323 (f1); 1343 (f1); 1348 (f3); 1382 (*n*8); 1439-1459 (bf10); 1677 (*n*15); 1729 (f6).

Citronellol (*échantillon* 4). — 1295 (f4); 1323 (f1); 1346 (f5); 1382 (*n*10); 1434-1469 (bf12); 1677 (*n*15).

Citronellol (*échantillon* 5). — 1295 (f5); 1326 (f1); 1350 (f4); 1382 (*n*10); 1441-1469 (bf15); 1677 (*n*15).

Citronellol (*échantillon* 6). — 1295 (f3); 1323 (f1); 1346 (f2); 1382 (f4); 1434-1459 (bf10); 1653 (f1); 1677 (*n*10).

Il résulte de cette étude : 1° que l'acide citronellique (ex-essence de citronelle de Java), le citronellol (réduction du citronellate d'éthyle) et le *l*-citronellol = rhodinol (ex-essence de géranium) sont des mélanges des formes α et β, la forme β étant prépondérante; 2° que la spectrographie Raman ne décèle pas de forme α dans le citronellal (ex-essence de citronelle de Java), le citronellol obtenu par sa réduction, le citronellol obtenu par réduction du géraniol et celui contenu dans l'essence elle-même.

Un mémoire d'ensemble (constantes, spectres ultraviolets, ozonolyse, dérivés caractéristiques) paraîtra prochainement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du carvacrol.* Note de MM. **Daniel Gardner**, **Michel Procofief**, **Georges Jusov** et **Maria-Luciana Caselli**, présentée par M. Charles Richet.

Nous avons préparé du carvacrol (qui jusqu'ici n'avait été obtenu que d'essences naturelles telles que l'essence de carvi, d'origan et autres, ou encore du camphre) en partant du paracymène. On obtient ainsi du carvacrol parfaitement pur, alors que les méthodes de préparation rappelées ci-dessus donnent du carvacrol mélangé à d'autres produits, tels que son isomère le thymol.

Le paracymène que nous avons utilisé provenait du traitement de l'essence de térébenthine de la région de la Gironde (La Teste).

([1]) Les intensités sont notées de 0 à 20; f = raie floue; b = bande; n = raie nette.

Du paracymène, nous sommes passés par le mononitrocymène, la cymidine, le chlorhydrate de cymidine, le diazocymène, pour arriver finalement au carvacrol.

C'est un liquide huileux légèrement coloré en rose : poids spécique, 0,981 à 15°; point d'ébullition, 236°; point de fusion, +0°,5; indice de réfraction, 1,5254; conductibilité électrique très faible, peu soluble dans l'eau; par contre très facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone. Excellent dissolvant des résines, des cires et des matières grasses.

Nous avons, d'autre part, étudié la possibilité de préparer le carvacrol par voie synthétique et nous y sommes parvenus au moyen de l'orthocrésol et de l'alcool isopropylique.

La réaction est la suivante; elle s'effectue en présence d'acide phosphorique anhydre qui absorbe l'eau formée au cours de la réaction.

Le produit obtenu présente les mêmes caractéristiques que celui préparé en partant de la cymidine, sauf une légère différence dans la coloration.

Malgré cette légère différence, toutes les caractéristiques du produit obtenu par voie synthétique étant identiques à celles du carvacrol fabriqué à partir du paracymène, il nous est permis d'affirmer que l'opération de synthèse a bien donné du carvacrol.

CH^3 — C; H—C, C—OH; H—C, C—H; C; H $+ CH^3—CH(OH)—CH^3 =$ CH^3 — C; H—C, C—OH; H—C, C—H; C; $CH^3—CH—CH^3$ $+ H^2O$

Le carvacrol est un corps amphotère.

Comme tout autre phénol, il peut donner des dérivés chlorés, bromés, iodés, nitrés, aminés, sulfonés, hydroxylés, carboxylés et autres. Nous avons en particulier obtenu l'acide carvacrolcarbonique et nous avons pu établir qu'alors qu'il est indispensable d'utiliser des pressions élevées pour la préparation de l'acide salicylique à partir du phénol, celle de l'acide carvacrolcarbonique à partir du carvacrol ne nécessite aucune pression.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la composition des solutions de glucides évoluées.* Note de Mme **Nelicia Mayer**, présentée par M. Georges Urbain.

Il a été montré par R. Wurmser et ses collaborateurs que les glucides subissent, rapidement en solution alcaline, plus lentement en solution neutre, des transformations aboutissant à la formation de subtances électroactives.

La nature chimique de ces substances n'est pas encore connue. Pour réussir à les identifier, il est utile de faire au préalable le bilan des produits faciles à caractériser et à doser, qui apparaissent en même temps que les corps électroactifs. L'évolution alcaline des glucides réducteurs a été l'objet de beaucoup de recherches dues notamment à Nef (1), Evans (2), Fischler (3), et l'on sait qu'il se forme des corps réducteurs, des acides, des produits de condensation. Mais ces auteurs ont montré que les produits formés diffèrent suivant l'alcalinité, la température et le temps d'action. Il était donc nécessaire de reprendre leur travail dans les conditions mêmes où l'on opère pour obtenir les dérivés électroactifs.

J'ai maintenu à 100° dans le vide, pendant 30 minutes, une solution de 2^g de glucose dans 100^{cm^3} NaOH $n/10$.

Les transformations qui caractérisent cette évolution se manifestent par :

1° la disparition du pouvoir rotatoire;

2° la neutralisation exacte de la solution (pH : 6,5-7);

3° la formation des substances réductrices.

En ce qui concerne les acides, dont la formation se traduit par la neutralisation de la soude introduite au début de l'évolution et qui correspond à une production de 1^{cm^3} acide $n/10$ pour 1^{cm^3} de la solution de glucose évoluée, nous avons pu identifier jusqu'à maintenant les acides lactique, acétique et formique. Il ne se forme pas d'acide oxalique.

On trouve pour 100^{cm^3} de glucose évolué, en prenant la moyenne de plusieurs déterminations : $0^g,0914$ acide lactique c'est-à-dire 4,5 pour 100 du glucose introduit.

---

(1) *Ann. der Chem.*, **403**, 1914, p. 204.

(2) W. D. Nicoll, C. C. Strouse et C. E. Waring, *J. of Am. Chem. Soc.*, **50**, 1928, p. 2267.

(3) *Zeitschrift, Phys. Chem.*, **157**, 1926, p. 1-31.

Parmi les acides volatils, il se forme de l'acide acétique et de l'acide formique. Les courbes de distillation suivant la méthode de Duclaux, montrent qu'il s'agit d'un mélange de ces deux acides. Les distillations ont été effectuées en présence d'azote. En calculant les quantités d'acide qui se forment, on obtient, pour 100^{cm^3} de glucose évolué :

Acide formique : $0^g,142$, soit 7 pour 100 du glucose introduit;

Acide acétique : $0^g,078$, soit 3,8 pour 100 du glucose introduit.

L'apparition des trois acides cités peut être expliquée par l'énolisation du glucose sur laquelle Nef a attiré l'attention, en position 1, 2; 2, 3; 3, 4 et clivage de ces molécules à la double liaison. L'énolisation en position 1, 2 semble être favorisée dans notre cas.

Quant aux substances responsables du pouvoir réducteur, on sait qu'elles appartiennent au moins à deux systèmes. Le premier correspond à la propriété de réduire l'iode en solution acide. La substance responsable, douée d'une grande mobilité chimique, a été appelée rédoxine par Wurmser et Loureiro; elle est caractérisée par son spectre d'absorption, qui présente un maximum à 2900 Å à pH = 7. Elle se trouve en petite quantité dans la solution de glucose : 1^{cm^3} de solution réduit $1^{cm^3},6$ à $1^{cm^3},7$ d'iode $n/100$.

L'autre système existe en grande quantité, c'est lui qui réduit lentement les indicateurs d'oxydoréduction. La quantité maxima de bleu de méthylène que les solutions évoluées peuvent réduire a été déterminée dans une série d'expériences de la manière suivante :

On introduit 10^{cm^3} de glucose évolué, dans des boules de $100\text{-}125^{cm^3}$, on ajoute 20^{cm^3} d'une solution moléculaire de phosphate dipotassique, et des quantités croissantes d'une solution M/20 de bleu de méthylène. On amène à 80^{cm^3} avec de l'eau. On fait passer dans chaque boule un courant d'azote pendant 15 minutes. On fait le vide, on scelle, et met le tout à 39°, à l'abri de la lumière.

La quantité maxima réduite a été, pour trois séries d'expériences, de 30^{cm^3} de bleu de méthylène M/20. Cette réduction s'est effectuée au bout de deux mois. Des témoins ont montré que la solution de glucose n'évolue pas davantage pendant cette longue période et que le bleu de méthylène conserve son pouvoir oxydant.

Parmi les substances réductrices, nous avons pu identifier le méthylglyoxal, qui a été isolé sous forme de dinitrophénylosazone (p. f. 297°-298°). On trouve $0^g,004$ de méthylglyoxal pour 100^{cm^3} de glucose évolué, c'est-à-dire 0,2 pour 100 du glucose introduit. Le méthylglyoxal, se trouvant en très petite quantité, ne peut pas rendre compte de la réduction du bleu de

méthylène. Il ne peut pas non plus être identifié à la rédoxine, car il ne réduit pas l'iode en solution acide. Son spectre d'absorption dans l'ultra violet en est différent aussi.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phénomènes d'oxydation et de réduction observés dans la déshydratation catalytique des furylalcoylcarbinols.* Note de M. **Raymond Paul**, présentée par M. Robert Lespieau.

On pouvait penser que la déshydratation des furylalcoylcarbinols

$$\begin{array}{l} CH{=\!=}CH \\ HC \quad\quad C{-}CHOH{-}CH^2{-}R \\ \quad\; O \end{array}$$

conduirait aisément aux furanes à chaîne latérale non saturée

$$\begin{array}{l} CH{=\!=}CH \\ HC \quad\quad C{-}CH{=}CH{-}R. \\ \quad\; O \end{array}$$

L'extrême sensibilité du noyau furanique vis-à-vis des acides excluant les catalyseurs tels que l'acide sulfurique ou les bisulfates, la déshydratation de ces alcools a été tentée au moyen de l'alumine. Tous les essais ont été effectués à une température moyenne de 390° sur de l'alumine commerciale, partiellement déshydratée par un chauffage préalable à 450°. En outre, pour éviter l'influence possible de l'oxygène sur la marche de l'opération, on a toujours opéré dans un courant d'azote.

Mais la réaction s'est révélée beaucoup plus complexe qu'on ne s'y attendait; il n'y a pas uniquement déshydratation, aussi a-t-il paru indispensable d'étudier également l'action de l'alumine sur l'alcool furfurylique.

Alcool furfurylique $F{-}CH^2OH$. — Un produit pur, exempt de furfurol, a donné dans ces conditions :

— Du *furylméthane* (sylvane), $F{-}CH^3$, caractérisé par ses constantes (Éb. 64°; $D_{15}^{13} = 0,915$; $N_D^{13} = 1,43387$) et son dérivé chloromercurique fondant à 134° [1];

---

[1] Gilmann et Wright, *Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3309.

— Du *furfurol*, F—CHO, dont la semicarbazone cristallise en aiguilles incolores fusibles à 214-215°.

Furyl-1-éthanol-1 F.CHOH.CH^3. — On a isolé seulement :

— du *furyléthane* F.CH^2.CH^3(Eb_{760} 91°-93°; D^{13}_{15}=0,912; N_D^{13}=1,44662);

— du *furyléthène* F.CH=CH^2 qu'on n'a pu débarrasser entièrement de furyléthane. Les constantes du produit obtenu sont assez voisines cependant de celles qu'indiquent Moureu et ses collaborateurs pour le produit pur (1).

— Les queues de la distillation traitées par l'hydroxylamine ont fourni en outre une petite quantité d'oxime fusible à 91° : c'est le point de fusion que Sandelin indique pour l'oxime de la furylméthylcétone F.CO.CH^3 (2).

Furyl-1-butanol-1 F.CHOH.CH^2.CH^2.CH^3. — La quantité d'alcool traité ayant été plus considérable que dans les deux exemples précédents, on a pu séparer par simple rectification :

— le *furylbutane* F.CH^2.CH^2.CH^3 (Eb_{24} 48°-49°);

— le *furyl-1-butène-1* F.CH=CH.$CH^2$$CH^3$($Eb_{24}$ 59°-60°; D^{14}_{15}=0,932; N_D^{14}=1,5028);

— la *furyl-1-butanone-1* F.CO.CH^2.CH^2.CH^3 (Eb_{18} 92°-94°); sa semicarbazone fond à 182° (trouvé, N °/₀ = 21,76; calculé, 21,54).

On voit donc en résumé que l'alumine a catalysé, outre la déshydratation normale,

CH——CH ‖ ‖ CH C—CHOH—CH^2—R (cycle par O) → CH——CH ‖ ‖ CH C—CH=CH—R (cycle par O)

l'oxydation en aldéhyde ou cétone d'une molécule d'alcool aux dépens d'une seconde molécule du même alcool

2 CH——CH ‖ ‖ CH C—CHOH—CH^2—R (cycle par O)

→ CH——CH ‖ ‖ CH C—CO—CH^2—R (cycle par O) + CH——CH ‖ ‖ CH C—CH^2—CH^2—R (cycle par O) + H^2O

(1) MOUREU, DUFRAISSE et JOHNSON, *Ann. de Chimie*, 10e série, 7, 1927, p. 20.

(2) SANDELIN, *Ber. d. ch. Ges.*, 33, 1900, p. 494.

Quant à l'aldéhyde ou la cétone fermée, médiocrement stable, elle doit se détruire en partie, car on ne peut en isoler de grandes quantités; ceci expliquerait aussi le dépôt de carbone qui encrasse assez rapidement le catalyseur.

De la réaction précédente, qui est en quelque sorte une *self-oxydation* de la fonction alcool

$$2R.CH^2OH \rightarrow R.CH^3+R.CHO+H^2O,$$

on ne trouve que fort peu d'exemples dans la littérature chimique. Le plus net est certainement la déshydratation sur alumine de l'alcool allylique qui fournit du propène et de l'acroléine [1]

$$2CH^2=CH.CH^2OH \rightarrow CH^2=CH.CH^2O+CH^2=CH.CH^3+H^2O.$$

La production de toluène qu'on observe dans l'action de l'hydroxyde de potassium sur l'alcool benzylique pourrait également s'interpréter par une self-oxydation de l'alcool

$$2C^6H^5CH^2OH \rightarrow C^6H^5.CH^3+C^6H^5.CHO+H^2O,$$

suivie d'une cannizarrisation de l'aldéhyde formée

$$2C^6H^5CHO+HOK \rightarrow C^6H^5.CH^2OH+C^6H^5.CO^2K,$$

ce qui correspond bien au schéma classique

$$3C^6H^5CH^2OH+HOK \rightarrow 2C^6H^5CH^3+C^6H^5CO^2K+2H^2O.$$

CRISTALLOGRAPHIE. — *Modifications du faciès des cristaux de phloroglucine par les matières colorantes et action de la chaleur sur la coloration.* Note de M. **Paul Gaubert**.

J'ai déjà montré que si le faciès des cristaux était modifié par la présence de matières étrangères dissoutes dans l'eau mère, ces dernières passaient régulièrement dans le cristal en voie d'accroissement. Cette association des deux crops se fait par deux procédés bien différents : 1° syncristallisation de la matière étrangère avec la substance et c'est à ce cas que s'applique la théorie de L. Royer sur les modifications du faciès; 2° formation d'une solution solide, la matière étrangère n'ayant aucune de ses propriétés

(1) Kretinsky et Nikitine, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 44, 1912, p. 471.

cristallines dans l'édifice commun, qui est celui de la substance prédominante.

Le but de cette Note est de fournir de nouveaux exemples du second cas et d'étudier les modifications de la teinte des cristaux sous l'influence de la chaleur.

Les cristaux rhombiques de phloroglucine hydratée ont habituellement les formes $p(001)$, dominante, $m(110)$, $a^1(101)$. Le plan des axes optiques est dans $p(001)$ et c'est n_p bissectrice aiguë qui coïncide avec l'axe a (G. Wulfing). J'ai constaté que les cristaux sont très biréfringents, j'ai obtenu en effet les indices

$$n_g = 1{,}72;\ n_m = 1{,}69;\ n_p = 1{,}41;\ n_g - n_p = 0{,}31.$$

Plusieurs matières colorantes dérivées des goudrons de houille, ajoutées en faible quantité à l'eau mère (moins de 1/1000e) colorent les cristaux en leur donnant des faciès particuliers pouvant être ramenés à deux types :

1° Les cristaux aplatis suivant la base p (001) sont plus ou moins allongés suivant l'arête pa^1 (001) (101), selon la quantité de matière colorante. Très souvent les cristaux sont groupés suivant h^1 (100) pour former des lames allongées suivant l'axe a. L'ensemble a parfois la forme d'un peigne, dont les dents correspondent à des individus très développés suivant l'axe b. Le bleu de méthylène, le rouge neutre, etc., donnent ce faciès.

2° Les cristaux aplatis suivant la face h^1 (100) sont très allongés suivant l'axe b; avec le bleu de toluidine, la fuchsine, etc, ils peuvent atteindre plusieurs centimètres de long. Ils forment des groupements polysynthétiques suivant p (001).

Ces modifications du faciès, dont je n'indique ici que les traits essentiels, sont d'autant plus accentuées que la cristallisation se fait plus lentement. Par refroidissement rapide d'une eau mère chaude, les cristaux se colorent, mais sont peu modifiés.

Action de la chaleur. — Chauffés à l'air, les cristaux commencent à perdre leur eau à partir de 50° et deviennent opaques par suite de la formation de très petits cristaux anhydres, n'ayant aucune orientation commune. Cependant, si les cristaux hydratés sont très minces et accolés à la lame de verre, qui a une certaine influence, il y a orientation. En effet, bien que lesl amelles se fendillent, elles conservent leur transparence et leur homogénéité optique; l'extinction se fait toujours suivant les diagonales de la face p (001), mais n_g a pris la place de n_p et réciproquement.

Les cristaux hydratés chauffés dans l'huile de vaseline sont stables jus-

qu'à 100° environ. A cette température, il se produit des cristaux anhydres qui ne se colorent pas et sont sans orientation commune.

Les cristaux présentent, à partir de 75°, des modifications de teinte ne se montrant pas avec les cristaux des autres substances organiques colorés par les mêmes matières. Les cristaux colorés par le bleu de méthylène deviennent de plus en plus bleus de 75° à 100°, ce qui est facile à constater par l'examen des cristaux en lumière naturelle et encore mieux par celui des lames incolores suivant n_p à la température ordinaire. Lorsque la température s'abaisse de nouveau, les cristaux perdent leur couleur bleue suivant n_p, mais restent cependant légèrement rouge violacé dans cette direction. Une fois cette faible modification produite, le phénomène est réversible. Cette diminution du polychroïsme, sous l'action de la chaleur, se produit avec toutes les matières colorantes.

Ce fait pourrait être interprété si la biréfringence des cristaux diminuait avec la température, mais il n'en est rien, les propriétés optiques ne sont pas sensiblement modifiées. Aussi on est réduit à faire des hypothèses. Ainsi, on peut supposer : 1° que la matière colorante est modifiée progressivement avec la température par la phloroglucine, mais qu'elle reprend après refroidissement ses propriétés primitives ou bien, mieux encore, que par diffusion, elle sort partiellement du réseau et se trouve alors sous forme d'inclusions amorphes. Sous cet état, elle n'intervient plus dans le polychroïsme. Lorsque la température s'abaisse elle diffuse de nouveau dans le réseau. J'ai déjà montré qu'une telle diffusion de l'indophénol dans les cristaux de pipéronal et de benzophénone était possible [1], seulement ici le phénomène n'est pas réversible, la matière colorante se retirant pour former de petits cristaux. Pour expliquer la légère différence de coloration existant entre celle du début et celle obtenue après refroidissement, on peut admettre qu'une très faible partie de la couleur diffusée reste à l'état cristallin.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur les enclaves de quelques filons des environs de la Bresse (Vosges).* Note de M. G. Choubert.

Le massif de granite à amphibole de la Bresse est caractérisé par un grand nombre de filons de microgranite, qui le traversent suivant deux

(1) *Comptes rendus*, **172**, 1921, p. 1299.

directions privéligiées orthogonales, oscillant autour des lignes NE-SW et NW-SE. On les rencontre isolément ou bien groupés en deux zones filoniennes nettement individualisées qui, à leur croisement, donnent naissance à un véritable massif de microgranite (colline en face de la Bresse séparant les vallées de la Moselotte et du Chajoux).

Outre ces roches de couleur claire, dont la reconnaissance et le diagnostic sur le terrain est facile, on rencontre dans le massif de la Bresse des roches filoniennes à affinités lamprophyriques, de couleur plus sombre et d'aspect compact. Leurs filons, moins importants que les précédents, apparaissent dans des différents points du massif sans direction constante, souvent associés aux microgranites.

Ces roches renferment relativement peu d'éléments colorés (biotite, amphibole et parfois augite ouralitisé), et quelques phénocristaux de plagioclases [1]; elles ne peuvent donc pas être considérées comme de véritables lamprophyres. Malgré leur air de parenté, leur composition minéralogique peut subir des variations notables. Ainsi, suivant la teneur en quartz, on est conduit à les rattacher, soit aux microgranites, soit aux microsyénites à caractère lamprophyrique plus ou moins prononcé. D'autre part la diminution de la teneur en orthose peut faire rapprocher certaines d'entre elles du groupe des plagioclasolites.

L'intérêt particulier de la plupart de ces filons est la présence d'enclaves, généralement anguleuses, de roches cristallines très variées. Nous avons pu en recueillir une collection assez complète dans une carrière d'empierrement ouverte dans un de ces filons (à 4^{km} de la Bresse, sur la grande route de Cornimont). Ce filon est orienté E-W et sa puissance s'approche de 10^m; on y trouve :

1° des *diorites*, pour la plupart quartziques ou quartzifères, constitués d'andésine et d'hornblende; ils sont à grain moyen et généralement orientés;

2° des *orthoamphibolites feldspathiques*, quartzifères, avec ou sans pyroxène, à grain beaucoup plus fin et à structure granoblastique;

3° des *orthoamphibolites non feldspathiques*, ou les amphiboles sont noyés dans une masse chloriteuse;

4° des *paragneiss andésiniques à grenat*, avec ou sans *cordiérite* et *sillimanite;*

---

(1) Il faut signaler en outre la présence de cristaux de plagioclase et de quartz étrangers au magma; ils montrent généralement des phénomènes de résorption.

5° des orthogneiss andésiniques à grands éléments, ou plutôt, des *granites orientés*, avec ou sans amphibole, mais d'un autre faciès que celui de la Bresse.

La plupart de ces enclaves montrent des phénomènes de transformation assez intenses : séricitisation, épidotisation, chloritisation du mica, transformation du grenat en biotite et de la cordiérite en gigantolite. Les mêmes phénomènes s'observent à un degré différent, dans les roches de la majorité des filons eux-mêmes. Ils sont donc probablement postérieurs à la mise en place de ces derniers.

Ces enclaves sont spéciales aux filons du massif de granite à amphibole de la Bresse et n'ont pas été rencontrées dans des filons lamprophyriques des massifs granitiques voisins (par exemple dans les nombreux lamprophyres de la vallée de Rochesson) qui sont tantôt des vraies minettes tantôt des kersantites plus ou moins riches en quartz.

Entraînées par le magma au cours du remplissage des filons, ces enclaves semblent indiquer l'existence non soupçonnée d'un soubassement profond constitué de roches cristallophylliennes et éruptives, pour la plupart basiques, au-dessous du massif granitique. Elles conduisent donc à douter de la nature batholitique de celui-ci.

Le massif de la Bresse est caractérisé par l'absence d'accidents tectoniques de quelque importance. Nous n'y avons rencontré que quelques zones de faible écrasement, apparaissant surtout le long de sa bordure. De même que tous les granites des Vosges centrales, celui de la Bresse est considéré comme post-tectonique et d'âge post-dinantien, il est donc naturel qu'il n'ait pas été soumis à des actions tectoniques importantes.

Il faut ajouter qu'on ne trouve pas de roches basiques dans le complexe gneissique des environs de la Bresse, c'est-à-dire ni dans le lambeau gneissique de la Gesse, situé sur la bordure du granite à amphibole, ni dans la bande de gneiss traversés par des granites qui lui fait suite vers le Nord.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Mesures simultanées de divers éléments d'électricité atmosphérique.* Note de Mme **Odette Thellier**, présentée par M. Charles Maurain.

J'ai entrepris une série de mesures régulières de la conductibilité électrique de l'air, des nombres de gros ions, petits ions, noyaux de condensation et particules en suspension dans l'atmosphère. Ces mesures ont pour but de préciser les variations périodiques et accidentelles de ces éléments,

et les relations qui existent entre eux. Leur variabilité est assez grande à Paris ; aussi, pour que les valeurs trouvées par mesures croisées puissent être considérées comme simultanées, il faut que chaque mesure soit rapide, et qu'on passe de l'une à l'autre en un temps très court. C'est ce que j'ai essayé de réaliser.

Le nombre N_P de particules en suspension par centimètre cube d'air est déterminé au moyen du compteur à jet d'Owens ([1]). Le nombre N_A de noyaux de condensation est compté avec l'appareil d'Aitken, *Pocket dust-counter* ([2]). La conductibilité électrique de l'air λ est mesurée par la méthode de zéro déjà décrite ([3]) ; pour rendre cette méthode encore plus sensible, j'utilise maintenant l'électromètre Lindemann avec une sensibilité de 600 divisions par volt, et un condensateur étalon dont le coefficient d'influence de l'armature externe sur l'armature interne est de 8 u. e. s. C. G. S. au lieu de 30. Je peux ainsi faire une très bonne mesure en moins d'une minute. La grande sensibilité sous laquelle j'emploie l'électromètre n'est intéressante que si le zéro est très stable ; j'ai obtenu cette stabilité en protégeant l'électromètre thermiquement, et en soignant la protection électrostatique de tout l'appareil. Les nombres N et n des gros et des petits ions sont déterminés en faisant passer un volume connu d'air dans des condensateurs cylindriques analogues à ceux de Langevin et Moulin ([4]), et en mesurant la charge qu'ils apportent. Dans cette mesure j'ai remplacé la méthode de déviation de l'électromètre habituellement utilisée par une méthode de zéro ; pour cela, comme dans la mesure de la conductibilité électrique de l'air, j'utilise la méthode de Townsend. Cette méthode plus simple car elle évite l'étalonnage de l'électromètre est aussi plus rapide puisqu'elle supprime les mesures de fuite.

Pour que le passage d'une mesure à l'autre soit très rapide j'ai pris les dispositions suivantes :

1° Les appareils de mesure de la conductibilité électrique de l'air, des nombres de gros ions et de petits ions ne sont pas indépendants. Ils n'utilisent qu'un seul électromètre et un seul condensateur étalon. Pour cela l'électromètre et l'armature interne du condensateur étalon sont liés rigidement par une tige métallique, et ils peuvent être mis successivement en

---

([1]) Shaw et Owens, *The smoke problem of great cities*, p. 132, London, 1925.

([2]) *Collected scientific papers of John Aitken*, p. 236, Cambridge, 1923.

([3]) O. Thellier, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1684.

([4]) *Le Radium*, 4, 1907, p. 218.

relation avec les électrodes internes des condensateurs cylindriques. Cette connexion est assurée par trois basculeurs portés par ces électrodes internes; les basculeurs sont normalement en contact avec la masse, mais trois petits électro-aimants permettent de les attirer et de les mettre en contact avec le système électromètre-condensateur étalon. Le passage d'une mesure à l'autre se fait donc par simple manœuvre d'un interrupteur à trois voies commandant les électroaimants.

2° Le nombre des gros ions et celui des petits ions étant très différents, le dispositif potentiométrique qui permet de porter l'armature externe du condensateur étalon au potentiel convenable est à deux sensibilités. Un dispositif simple permet, par la seule manœuvre d'un interrupteur, de passer d'une sensibilité à l'autre, les lectures se faisant sur le même voltmètre 0-3 volts ou 0-30 volts.

3° L'aspirateur compteur qui fait passer dans les deux tubes à ions un volume d'air connu est en relation permanente avec ces deux tubes. Un robinet à deux voies permet de diriger le courant d'air dans l'un ou l'autre de ces deux tubes.

4° Les électrodes externes des trois condensateurs cylindriques sont portées au potentiel convenable par un simple jeu de fiches sur un tableau.

		N_A.	λ_+.	λ_-	N_+.	N_-.	n_+.	n_-.	N_P.
11 mars,	9h...	82 000	0,107	0,113	21 300	23 250	30	15	510
»	15h...	91 000	0,141	0,142	16 000	16 950	20	40	420
»	17h...	119 000	0,097	0,094	29 050	29 850	10	10	–
12 mars,	9h...	205 000	0,089	0,106	19 450	22 450	30	15	375
»	15h...	127 000	0,129	0,142	13 950	13 500	40	30	625
»	17h...	167 000	0,100	0,098	27 900	26 450	10	10	–
13 mars,	9h...	130 000	0,095	0,108	21 300	23 550	25	10	700
»	15h...	81 000	0,147	0,142	12 500	13 450	30	50	435
»	17h...	103 500	0,097	0,095	22 600	22 900	15	15	–
14 mars,	9h...	103 009	0,098	0,099	30 450	28 350	20	0	625
»	15h...	63 000	0,159	0,185	7 350	9 450	40	50	225
»	17h...	87 000	0,103	0,095	16 200	17 850	20	20	–
15 mars,	9h...	79 000	0,115	0,121	20 300	18 300	30	15	885
»	15h...	54 000	0,377	0,304	5 450	7 150	120	80	390
»	17h...	81 000	0,130	0,125	15 200	15 800	40	25	–
16 mars,	9h...	93 500	0,106	0,104	14 800	16 350	35	15	110
»	15h...	82 000	0,146	0,149	9 650	9 700	30	35	310
»	17h...	121 000	0,113	0,134	11 300	11 750	40	25	–

Grâce à ce montage une série complète de mesures, comprenant les

déterminations successives :

$$N_A,\ \lambda_+,\ \lambda_-,\ N_+,\ N_-,\ n_+,\ n_-,\ n_+,\ N_-,\ N_+,\ \lambda_-,\ \lambda_+,\ N_A \text{ et } N_P,$$

se fait en 1 heure un quart environ. Je poursuis ces mesures depuis six mois; je donne ci-dessus, à titre d'exemple, les résultats obtenus au cours de la semaine du 11 au 18 mars.

Au cours de la mesure des petits ions, des gros ions sont captés et il est nécessaire de faire une correction. En cette saison, les petits ions étant en très petit nombre et les gros ions étant très nombreux, cette correction devient très importante; aussi les nombres donnés pour les petits ions ne représentent qu'un ordre de grandeur.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Données nouvelles sur la morphogénèse de l'axe feuillé dans les Dicotylées.* Note de M. V. **Grégoire**, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

Nos recherches sur la valeur morphologique du pistil nous ont montré la nécessité de recueillir des précisions nouvelles sur la morphogénèse de l'axe feuillé et sur les corrélations qu'elle implique. Nous résumerons ici quelques données importantes à ce sujet, en nous bornant aux Dycotylées et au type de structure le plus fréquent, celui où les faisceaux composent un cercle unique, entourant une moelle.

1° Rappelons d'abord que Schmidt a établi, pour les tiges *à feuilles opposées*, les données suivantes. Au moment où deux primordiums foliaires vont se produire, le sommet végétatif à peine bombé, offre un contour plus ou moins rectangulaire. Les primordiums naissent sous la forme de *protubérances verticales*, surmontant les deux portions extrêmes du rectangle. Seule, la région médiane de ce dernier reste libre, pour l'accroissement ultérieur. Le sommet, dit Schmidt, est alors à son état d'*aire minimale*. Il va grandir ensuite, non pas seulement en hauteur, mais aussi suivant un sens transversal, de manière à reprendre la forme d'un rectangle dont le grand axe est perpendiculaire à celui du rectangle antérieur : le sommet, dit Schmidt, passe ainsi à l'état *d'aire maximale*, préalable à la formation de nouveaux primordiums. Ceux-ci se produisent alors et le sommet passe de nouveau à l'état d'aire minimale. Ce cycle commande tout le développement de la pousse feuillée.

Or cette description doit être complétée par deux données nouvelles.

a. L'accroissement méristématique transversal ne se borne pas à la partie extrême du sommet végétatif; il s'accomplit sur les flancs de ce dernier, dans toute la hauteur qui se trouve comprise entre l'extrémité et le nœud dont les feuilles sont sous-jacentes aux primordiums qui vont se produire; les portions nouvelles que le méristème acquiert par cet accroissement transversal se montrent, en quelque sorte, comme des « contreforts » du sommet végétatif.

b. C'est sur le dessus de ces contreforts que vont se former, par des cloisonnements caractéristiques, les primordiums foliaires et de telle manière que ceux-ci apparaissent comme le prolongement des contreforts eux-mêmes. Aussi, ces derniers méritent le nom de *soubassements foliaires*.

Ce mode de développement a pour conséquence une orientation verticale des primordiums; de fait, ceux-ci ne naissent jamais par une poussée oblique, sur les flancs d'un sommet en forme de cône. C'est l'étirement ultérieur qui les étale obliquement sur l'axe.

2. On pourrait s'attendre à voir les *feuilles spiralées* se produire autrement et naître sous la forme de protubérances implantées obliquement sur un sommet conique. Mais il n'en est rien. Même dans ce cas, le sommet végétatif passe, entre deux productions de primordiums foliaires, d'un état d'aire minimale à un état d'aire maximale, en formant un unique soubassement foliaire, sur lequel s'élève ensuite, verticalement, un primordium nouveau.

3. Plusieurs travaux récents ont établi que le premier acte de la morphogénèse conductrice, dans la tige des Dicotylées, comporte la présence, entre le parenchyme médullaire en formation et le parenchyme cortical débutant, d'une région annulaire gardant toute son activité méristématique. C'est au sein de cet « anneau méristématique » (Helm) que vont se former par des cloisonnements particuliers, les cordons de procambium ou de desmogène : d'où le nom de *prodesmogène* que nous donnons au méristème ainsi réservé.

Cette description doit, à son tour, être complétée par des données importantes. Il faut dire avant tout qu'une formation du même genre se manifeste au sein des primordiums foliaires; dans chacun d'eux se marque un prodesmogène en forme d'*arc*, compris entre le parenchyme dorsal et et le parenchyme ventral, tous deux en train de se différencier. Les arcs foliaires doivent, on le comprend, se trouver en connexion avec l'anneau axiale; mais ce qui est significatif, c'est la manière dont la connexion s'établit

et le lien qui se manifeste, entre primordium foliaire et axe, dans la détermination du prodesmogène.

a. L'anneau prodesmogéniqne ne dépasse jamais, vers le haut, le niveau du primordium foliaire le plus récemment formé. Au-dessus de ce niveau, il n'y a jamais de *parenchymatisation* corticale et, si la *médullarisation* y débute parfois, elle se trouve encore confinée dans la région axiale du méristème terminal.

b. Dès sa première apparition, le prodesmogène est *commun à un primordium foliaire et à son soubassement* et il affecte, dans l'ensemble que forment une protubérance foliaire et la portion d'axe qu'elle surmonte, un *tracé vertical.* Le prodesmogène, en effet, ne se marque, au sein de l'axe, que dans le prolongement des arcs prodesmogéniques foliaires et l'anneau prodesmogénique n'est que la base commune d'un certain nombre d'arcs foliaires distribués sur le pourtour de l'axe.

c. Le tracé vertical du prodesmogène est dû d'abord à ce que la parenchymatisation médullaire, qui se propage en voie centrifuge, respecte les soubassements; elle atteint le bord interne de ceux-ci, mais s'y trouve arrêtée. Évidemment, la parenchymatisation médullaire n'est pas le phénomène déterminant, dans la délimitation interne du prodesmogène; c'est, au contraire, la présence, dans chacun des soubassements, d'un méristène prodesmogénique, *prolongeant verticalement les arcs foliaires,* qui impose une limite à la parenchymatisation centrale.

D'autre part, si la limite externe du prodesmogène *folio-axile* suit, elle aussi, un tracé vertical, c'est parce que la parenchymatisation corticale, au sein d'un soubassement foliaire, se fait dans le prolongement de la parenchymatisation dorsale du primordium qui le surmonte.

Les soubassements foliaires apparaissent donc comme destinés à fournir la *région conductrice* de la tige dicotylée.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le comportement biologique du* Sterigmatocystis Phœnicis *comparé à celui du* Sterigmatocystis nigra. Note de M. **Fernand Obaton** présentée par M. Marin Molliard.

Le *Sterigmatocystis Phœnicis* (Corda) Pat. et Delacr., qui se développe habituellement sur la datte, a été étudié par M. Heim [1] au point de vue

---

[1] *Annales de Cryptogamie*, 6, 1933, p. 131.

morphologique. Cet ascomycète présente avec le *St. nigra* de grandes ressemblances. Les principales différences concernent la disposition des papilles qui ornent les spores « celles-ci sont dispersées sur toute la surface de la spore dans la première de ces espèces [*Phœnicis*] alors que dans le *nigra* elles le sont selon des îlots ou des zones limitées par des grands cercles, séparées par des zones lisses d'aires à peu près équivalentes ». Les deux espèces ont également des teintes un peu différentes. Mais nous savons par expérience que le *St. nigra* présente selon les cultures provenant du même tube de spores des différences de teinte allant du blanc au jaune paille. On constate en même temps des variations dans l'acidité libre et dans le pH des liquides. Les spores elles-mêmes peuvent passer du noir au gris verdâtre. L'auteur a traduit par une figure l'aspect inégalement plissé de la toile mycélienne des deux champignons. Nous nous proposons de revenir sur cette question que nous sommes en train d'étudier par la méthode cinématographique.

Temps de culture.	Acidité.	Sucre restant	Poids du myc.	Man.	Treh.
		St. Phœnicis.			
43ʰ	17	5,200	0,670	0,014	0
52	22	4,198	1,689	0,208	0,006
70	15	1,266	2,580	0,197	0,047
88	13,5	0,318	3,120	0,225	0,112
105	19	0,306	2,490	0,137	0,081
		St. nigra.			
43	20,9	6,270	0,600	0,041	0
52	28	4,352	1,446	0,124	0,002
70	38	1,177	2,810	0,200	0,032
88	15,6	0,273	3,220	0,248	0,239
105	22,3	0,217	2,850	0,173	0,174

Nous avons étudié comparativement *St. Phœnicis* et *St. nigra* au point de vue physiologique en nous servant des spores que M. Heim a bien voulu mettre à notre disposition. Les cultures ont été faites sur liquide Molliard à l'azotate d'ammoniaque et au saccharose additionné de $0^g,5$ de CO^3Ca par flacon contenant 150^{cm^3} de liquide. La série de douze flacons ensemencés en même temps était placée dans les mêmes conditions dans une étuve à 32°. Au bout de temps variables nous avons dosé dans le liquide : l'acide formé que nous avons exprimé en centimètres cubes de potasse N/10 et le sucre restant. Dans les mycéliums c'est le poids de mannitol et de tréha-

lose qui a été noté en même temps que le poids sec de la substance mycélienne élaborée. Les analyses ont porté en bloc sur six cultures et les résultats sont rapportés à un échantillon dans les deux espèces. Dans le tableau ci-contre on trouvera le résumé des données ainsi obtenues.

La lecture du tableau montre que l'acidité reste toujours faible : ceci est en rapport avec la présence du carbonate de chaux dans le liquide. Le sucre est consommé sensiblement à la même vitesse par les deux espèces. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que le poids atteint par chaque mycélium soit très comparable dans les deux cas. Le mannitol présente des valeurs à peu près égales : en additionnant les résultats des analyses, on trouve que le *St. Phœnicis* a élaboré $0^g,781$ de polyol et le *St. nigra* $0^g,786$. Par ailleurs l'évolution est très comparable. Si l'on se reporte aux résultats que nous avons publiés antérieurement [1] sur le *St. nigra* on remarque qu'il y a plus de mannitel dans la série actuelle que dans la précédente. Mais ceci est en relation avec l'activité moins grande de la végétation : l'étuve ayant été réglée à 32° alors qu'elle l'était auparavant à 34°-35°. Cela correspond d'ailleurs à l'évolution du sucre, à 80 heures, il n'y avait plus de saccharose dans le liquide tandis que, dans la série actuelle, à 105 heures, il en restait des quantités non négligeables.

L'écart le plus considérable est présenté par le tréhalose. Dans les deux cas, il y a un maximnm de cette substance dans le mycélium à 88 heures, mais ce maximum qui est de $0^g,112$ chez le *St. Phœnicis* atteint $0^g,239$ chez le *St. nigra*. En procédant à l'addition de toutes les valeurs notées ci-dessus, on arrive au nombre de $0^g,246$ pour le *St. Phœnicis* contre $0^g,449$ pour le *St. nigra*. Ici la différence est très nette, elle est presque du simple au double : mais son évolution est comparable dans les deux espèces. La comparaison avec les résultats cités antérieurement, montre que la quantité maximum de tréhalose par culture a été de $0^g,230$ contre $0^g,239$ dans cette nouvelle série. L'analogie entre les deux *St. nigra* que nous avons étudiés est donc confirmée par cette observation. En résumé, si les différences morphologiques qui peuvent exister entre *St. nigra* et *St. Phœnicis* ne sont pas considérables, mais cependant certaines, elles correspondent, à des variations physiologiques qui portent plus sur la valeur absolue de l'un des produits élaborés que sur son évolution.

---

(1) *Rev. gén. de Bot.*, 46, 1929, p. 282.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *De la présence du manganèse dans le sucre d'érable et de canne.* Note de MM. **Paul Riou** et **Joachim Delorme**, présentée par M. H. Le Chatelier.

On sait que le manganèse existe dans un très grand nombre de substances végétales. Nos expériences ont démontré la présence de ce métal dans la canne à sucre et l'érable à sucre. Nous nous sommes posé les deux questions suivantes : 1° le manganèse passe-t-il dans les jus d'extraction de la canne à sucre et est-il éliminé au cours du raffinage? 2° ce métal est-il présent dans la sève qui s'écoule normalement de l'érable au printemps?

Nous avons fait la recherche qualitative du manganèse par la méthode au bioxyde de plomb et nous l'avons dosé quantitativement par la méthode colorimétrique, en oxydant le manganèse par le persulfate de potassium en présence d'acide nitrique.

La recherche qualitative du manganèse sur plusieurs échantillons de sucres raffinés a donné des résultats négatifs.

Quant aux sucres bruts et aux sucres d'érable, voici les résultats obtenus sur des sucres de provenances différentes :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Sucres bruts de canne.										
Cendres (p. 100)........	0,67	0,27	0,25	0,58	0,68	–	–	–	–	–
Mn (gr. p. 100^{kg} de sucre).	0,2	0,4	0,4	0,05	0	–	–	–	–	–
Mn (gr. p. 1^{kg} de cendres).	0,029	0,15	0,16	0,0086	0	–	–	–	–	–
Sucres d'érable.										
Cendres (p. 100)........	0,83	1,67	0,72	0,60	0,80	0,68	1,00	1,06	1,06	0,91
Mn (gr. p. 100^{kg} de sucre).	12,5	5,0	1,1	1,0	10,5	12,0	3,0	4,0	4,0	3,2
Mn (gr. p. 1^{kg} de cendres).	15	2,9	1,5	1,6	13,1	17,7	3,0	3,8	3,8	3,9

Il résulte de ces expériences que le manganèse n'existe que dans les sucres raffinés, par conséquent qu'il est éliminé au cours de la purification. Les sucres bruts de canne n'en contiennent pas ou très peu : le métal est par conséquent en grande partie éliminé par la défécation.

En ce qui concerne le sucre d'érable qui est en somme un sucre brut, nous constatons que le manganèse s'y concentre et qu'il varie dans des limites parfaitement déterminées.

Nous nous proposons dans la suite de nos recherches, de mettre au point une méthode nouvelle d'analyse du sucre d'érable, de déterminer ce que devient le manganèse au cours du raffinage et de préciser l'influence catalytique du manganèse et d'autres métaux lourds sur la formation du sucre dans les plantes saccharifères.

PHYSIOLOGIE. — *Coefficient d'éthyloxydation et métabolisme de base chez quelques espèces homéothermes*. Note de Mlle **E. Le Breton**, MM. **Maurice Nicloux** et **Georges Schaeffer**, présentée par M. Louis Lapicque.

Dès 1919, Mellanby signalait que la vitesse d'oxydation de l'alcool éthylique chez le chien était indépendante de l'alcoolémie et fixait à 0g,15 chez cet animal, la quantité d'alcool brûlée par kg/heure. En 1930, Widmark confirmait ce fait chez l'homme en notant toutefois que la consommation d'alcool, de même ordre, mais variable d'un sujet à l'autre, pouvait être comprise entre les chiffres extrêmes de 0g,11 et de 0g,24. Nicloux [1] enfin, employant la technique de détermination directe de la quantité d'alcool brûlé mise au point par lui en 1931, retrouvait sur la Souris blanche l'indépendance de la vitesse d'oxydation de l'alcool et de la dose administrée et, cette vitesse lui étant apparue constante, il proposait de désigner sous le nom de *cœfficient d'éthyloxydation* la quantité d'alcool consommé par kg/heure.

Ces recherches et celles plus étendues que l'un de nous poursuit en ce moment nous ont amenés à vérifier si le cœfficient d'éthyloxydation est caractéristique d'une espèce animale donnée et s'il est en rapport avec le métabolisme de base. Ces deux questions présentent d'autant plus d'intérêt qu'il est prouvé aujourd'hui [2] qu'à une température quelconque, même à celle qui correspond à la neutralité thermique, l'alcool ne présente pas d'action dynamique spécifique, bien que chez l'homéotherme et pendant un temps relativement long ce corps puisse couvrir 30 à 70 pour 100 des échanges.

---

[1] *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1390. Voir également *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 13, 1931, p. 857-918; on trouvera dans ce Mémoire la bibliographie.

[2] Comme cela résulte d'expériences faites sur l'homme (Durig et ses élèves; Bornstein et Loewy, etc.) et plus récemment sur les animaux (E. Le Breton et G. Schaeffer, *Comptes rendus*, 197, 1934, p. 1066).

Le premier problème à résoudre était de savoir quelles conditions réaliser pour procéder aux déterminations de la consommation d'alcool. Si, pour les auteurs que nous avons cités, la vitesse d'oxydation de l'éthanol a paru indépendante de l'état physiologique du sujet, il n'en est pas moins vrai, ainsi qu'il résulte de recherches récentes poursuivies par l'un de nous ([1]), que différents facteurs peuvent la modifier, par exemple, la nature des aliments, consommés durant la combustion. D'autre part, les homéothermes ne peuvent être comparés, quant à la grandeur de leur consommation d'énergie, qu'en les plaçant strictement dans les conditions du métabolisme de base et quoiqu'on exprime la valeur de celui-ci par un nombre caractéristique pour une espèce donnée, ce nombre n'est en définitive qu'une moyenne; c'est dire que les divers individus s'en écartent et les diverses races dans une même espèce beaucoup plus largement encore. *A priori*, les valeurs du coefficient d'éthyloxydation à l'intérieur d'une même espèce ne sauraient donc être plus étroitement groupées que celles du métabolisme basal lui-même.

Les animaux, si possible de même race ou d'une même souche, mâles adultes, reçoivent, dans les 48 heures qui précèdent l'expérience, une alimentation purement hydrocarbonée et, 2 à 3 heures avant l'injection d'alcool, du glucose à la sonde à raison de 2^{g} par kilogramme environ. Cette précaution est prise pour qu'au moment où l'alcool est introduit dans l'organisme il se substitue toujours au même aliment. L'animal est maintenu, selon les espèces, 8 à 24 heures avant l'expérience à la température de neutralité thermique à l'obscurité et dans les cages ne permettant que de faibles mouvements. L'alcool est toujours injecté par voie péritonéale dans du liquide de Ringer, à la concentration de 20 pour 100 ([2]) et la dose de 1^{g},5 par kilogramme de poids. Chez toutes les espèces la diffusion est assez rapide dans ces conditions pour que la quantité résorbée puisse facilement couvrir les échanges. Un dispositif de cage étanche permet de recueillir la totalité de l'alcool des émonctoires (urinaire et pulmonaire). L'expérience dure de 1 heure 30 à 2 heures; l'animal est alors sacrifié, broyé dans une solution saturée à froid d'acide picrique; l'alcool est distillé et dosé. L'alcool consommé s'obtient en retranchant de la quantité injectée la quantité retrouvée dans l'organisme, à laquelle on ajoute l'alcool venant des émonctoires. (Technique de Nicloux, *loc. cit.*). L'expérience est enfin complétée par la détermination du métabolisme de base soit sur les mêmes individus, soit sur d'autres de même espèce.

Le tableau suivant résume nos expériences :

([1]) E. Le Breton, *Soc. Biol.*, **116**, 1934, p. 82; **117**, 1934, p. 709; **118**, 1935, p. 62.

([2]) La nécessité de prendre en considération le mode d'introduction de l'alcool, et par suite sa vitesse de diffusion, pour étudier sa vitesse d'oxydation a été établie dans le détail (E. Le Breton, *Soc. Biol.*, **117**, 1934, p. 104).

	Poids en grammes.	Métabolisme basal (cal-kg/h).	Coefficient d'éthyloxydation (mg-kg/h).	Écarts maxima pour 100.	
Souris blanche (races variées)...	18- 28	8 -12	550(14)	+27	-23
Rat blanc (souche Wistar).....	200- 400	3,6- 5	270(17)	+11	- 7
Cobaye (races variées)........	400- 800	2,8- 3,5	209(6)	+29	-20
Lapin (races variées)..........	2300-3800	1,6- 2,3	176(5)	+26	-14
Pigeon (races variées).........	230- 350	4 - 5	287(6)	+22	-12
Coq Leghorn blanc..............	1900-2350	2,5- 3	308(6)	+ 5,5	- 2,6

Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre de déterminations.

Conclusion. — Les conditions dans lesquelles il faut se placer pour déterminer le métabolisme de base et le coefficient d'éthyloxydation étant strictement observées, les homéothermes étudiés ici se classent, dans 5 cas sur 6, d'après leur vitesse d'oxydation de l'alcool exactement dans l'ordre où les place l'intensité de leurs échanges. Le sixième cas présente un écart notable qui reste à expliquer.

PHARMACOLOGIE. — *Études comparatives sur certains effets physiologiques du venin de cobra filtré et non filtré. Les meilleures conditions pour l'expérimentation des venins.* Note de MM. **Nicolas T. Koressios**, **Henri Tillé** et **Jean Chassang**, présentée par M. Hyacinthe Vincent.

L'un de nous a décrit avec Arthur Vernes (1), Laignel-Lavastine et Mlle Lise Würmser (2), Bailliart (3), Tillé (4), l'action physiologique du venin de cobra, en particulier sur la circulation périphérique et sur les capillaires du fond de l'œil.

Cette action, obtenue avec un venin de cobra non filtré aux doses d'un cinquantième de milligramme, est mise en évidence par les tests physiologiques et objectifs suivants :

1° abaissement de la tension artérielle intra-carotidienne du lapin,

---

(1) Arthur Vernes et N. T. Koressios, *Bulletin Médical*, 20 janvier 1934, p. 35.

(2) Laignel-Lavastine, N. T. Koressios et Mlle Lise Würmser, *Bull. et Mém. de la Soc. Méd. des Hôp. de Paris*, n° 11, 2 avril 1934, p. 487.

(3) Bailliart et N. T. Koressios, *Bull. Société d'Ophtalmologie de Paris*, séance du 21 avril 1934, p. 240.

(4) H. Tillé et N. T. Koressios, *Ann. Inst. Prophylactique*, 7, n° 1, 1er trimestre 1935, p. 54.

obtenue même après section des vagues, ou après atropinisation du lapin, aux doses d'un cinquantième de milligramme par kilogramme d'animal;

2° élévation de la pression artérielle rétinienne des sujets présentant des lésions des capillaires de leur fond d'œil, dans la majorité des cas;

3° phénomène de la fibrillation musculaire, obtenue chez l'homme immédiatement après l'injection de venin aux doses d'un cinquantième de milligramme;

4° abolition pendant une demi-heure de l'hippus physiologique, chez l'homme normal, spécialement chez les hyperorthosympathiques;

5° augmentation de l'acuité visuelle, dix minutes après l'injection d'un cinquantième de milligramme de venin, chez des sujets présentant des lésions des capillaires de leur fond d'œil.

Nous avons recherché si ces mêmes phénomènes physiologiques étaient obtenus avec du venin de cobra filtré sur bougie Chamberland n° 3.

En employant des dilutions de venin de cobra filtré, à des doses de 1/20e, 1/10e et 1/5e de milligramme, nous avons constaté :

1° l'absence d'abaissement net de la pression artérielle intra-carotidienne du lapin;

2° une élévation moins constante de la pression artérielle rétinienne chez le sujet pathologique;

3° l'absence ou la très grande diminution du phénomène de la fibrillation musculaire chez le sujet normal;

4° l'abolition inconstante de l'hippus physiologique chez le sujet normal;

5° l'augmentation moins constante de l'acuité visuelle chez le sujet pathologique.

On est donc conduit à admettre que la filtration du venin de cobra sur bougie Chamberland n° 3 diminue d'une façon incontestable l'action vasculaire de celui-ci.

Nous rappelons également ce qui suit, à propos des nombreuses expérimentations qui se font avec les venins :

1° l'action toxique des venins n'entre pas seule en ligne de compte pour expliquer tous les effets thérapeutiques de ceux-ci;

2° il importe de déterminer, pour chaque venin, par une expérimentation prudente, non seulement les doses de chaque *nouveau* venin que l'on emploie (par exemple, crotale, *Lachesis atrox*, etc.), mais aussi l'intervalle de temps compris entre chaque injection;

3° il faut choisir, pour son expérimentation, des sujets non soumis à un autre traitement (à la curiethérapie par exemple). En effet :

a. Les applications de radium provoquent une irritation des régions irradiées.

b. Cette action, favorable ultérieurement, peut s'accompagner d'une recrudescence momentanée des douleurs.

c. Le venin de cobra agit, soit par un mécanisme vasculaire (diminution des œdèmes), soit par action sur les terminaisons nerveuses (action neurotoxique).

d. Il est normal d'attendre la disparition de toute irritation afin d'intervenir utilement sur l'élément douleur.

Conclusions. — 1° Le venin de cobra non filtré possède des propriétés physiologiques, et en particulier *vasculaires* déterminées par des tests physiologiques et objectifs précis;

2° le filtrage du venin de cobra lui fait perdre ces qualités ou les diminue notablement;

3° il importe de déterminer pour chaque nouveau venin, une posologie nouvelle et des règles précises quant à l'espacement des injections;

4° il faut choisir, pour tout traitement expérimental, des sujets qui ne sont pas soumis simultanément à un traitement par le radium.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude du rapport argon/azote des gaz naturels.* Note de M. **Marcel Geslin**, présentée par M. Alexandre Desgrez.

Certains gaz spontanés, provenant de houilles, de pétroles, d'eaux thermales ou minérales [1], présentent, relativement aux mêmes rapports pris dans l'air, des rapports Ar/N^2 inférieurs à l'unité. Nous avons cherché une des causes de la diminution de ce rapport dans une augmentation possible de l'azote, suivant les vues générales émises récemment par M. A. Lepape [2].

Quatre flacons de 2 litres ont été à moitié remplis avec de l'eau de source (non renouvelée pendant 15 jours) provenant d'un aquarium en service.

---

(1) Ch. Moureu et A. Lepape, *Comptes rendus*, **152**, 1911, p. 1533; **153**, 1911, p. 1043. Ch. Moureu, *Journ. Chimie physique*, **11**, 1913, p. 63 à 153.

(2) A. Lepape, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 1643.

Après l'adjonction de plantes aquatiques, de poissons, de radium, etc., suivant les indications des tableaux ci-dessous, nous avons bouché et retourné les flacons sur un joint hydraulique lorsque l'équilibre de température fut réalisé.

		I.	III.	II.	IV.
Air (0°-760mm) (cm³)		949	945,5	992,6	950
Eau de l'aquarium (cm³)		1047	1043	1094	1408
Plantes aquatiques (gr.)	*Sphagnum*	6,5	6,5	6,5	6,5
	Elodea	1,4	1,4	1,4	1,4
	Total	7,9	7,9	7,9	7,9
Terre sèche (gr.)		10	10	10	10
Radium (10^{-9} gr.)		419	néant	419	néant
Cyprinus auratus (gr.)		13,6	10,8	–	–

		Aspect des poissons.			
Origine : 6 août 1933, 18h.					
7 août 1933	ouies	gonflées	normales	–	–
8 août 1933, 10h		mort	mort		
12 août 1933	le corps	surnage	tombe au fond	–	–
20 août 1933, mise à l'obscurité		formation d'un dépôt noir		–	–
17 octobre 1933		formation importante de gaz; les gros cartilages subsistent seuls		–	–

	I.	III.	II.	IV.
Composition des gaz à l'origine :				
Oxygène libre (0°-760mm) (cm³)	199,2	198,5	208,5	199,5
Oxygène dissous	6,5	6,5	6,8	6,2
Azote	750	747	784	750,6
Radon après 36 heures (m. μ. c.)	97,6	0	97,6	0
Composition des gaz 1 an après (août 1934) :				
Oxygène (0°-760mm) (cm³)	0	0	0	0
Azote	1122	889,7	809,5	766,7
Anhydride carbonique	320,3	242,1	131,8	118
Gaz combustibles	409	410,8	134,4	115
Total	1851	1542	1076	999,6
Augmentation des gaz :				
Azote (0°-760mm) (cm³)	372	142,7	25,3	16,1
Anhydride carbonique	320,3	242,1	131,8	118
Gaz combustibles	409	410,8	134,4	115
Total	1101,4	795,6	291,5	249
Oxygène utilisé à la formation de CO^2.	233	176	96	86

	I.	III.	II.	IV.
Moyennes de deux combustions eudiométriques des gaz combustibles :				
Contraction/gaz combustibles.........	2,90	2,53	2,10	2,27
Anhydride carbonique/gaz combustibles.	1,32	1,13	1,07	1,11
Oxygène utilisé/gaz combustibles......	3,22	2,66	2,21	2,37

	Poissons (¹).		Plantes.
Gaz formés par gramme de matière :			
Azote (0°-760mm) (cm³)...............	25,8	11,3	2,62
Anhydride carbonique................	14,34	10,83	15,82
Gaz combustibles....................	20,88	26,48	15,82
CO^2 correspondant aux gaz combustibles.	27,42	30	17,24
Total..........	61	48,6	34,3
Oxygène utilisé à la formation de CO^2.	10,5	8	11,4
Gaz en grammes pour 100g de matière :			
Azote..................................	3,2	1,4	0,33
Carbone (du CO^2 formé et correspondant aux gaz combustibles) (gr.)....	2,25	2,2	1,78
Oxygène utilisé à la formation de CO^2.	1,5	1,15	1,64
Composition élémentaire moyenne d'après les teneurs moyennes pour 100 en matières protéiques, grasses et hydrocarbonées (²) :			
Azote (gr. pour 100g)................	3,21		0,30
Carbone..............................	23		8,9
Hydrogène............................	3,3		1,3
Oxygène..............................	6,8		1,9

Il paraît résulter de ces expériences que :

1° la combustion globale des gaz combustibles est voisine de celle du méthane; les rapports eudiométriques sont compris entre ceux fournis par le méthane et ceux obtenus avec l'éthane;

2° l'augmentation de l'azote, sensiblement plus grande et plus rapide en présence de radium, doit provenir de la destruction des matières protéiques des animaux et des plantes;

3° des plantes aquatiques ou semi-aquatiques, plus évoluées que les *Sphagnum* (qui en tombant au fond des marais constitueront ultérieurement la majeure partie de la tourbe), devront fournir une quantité d'azote comprise entre 0g,3 et 3g,5 par 100g de matière;

4° les gaz provenant de la destruction naturelle des organismes, d'origine animale ou végétale, seront susceptibles de présenter un rapport Ar/N^2 inférieur à ce même rapport pris dans l'air.

(¹) Déduction faite des chiffres moyens obtenus pour les plantes.

(²) A. Desgrez, *Précis de Chimie médicale*, p. 286 et 294. J.-B. Baillière, 1921.

CULTURE DES TISSUS. — *L'entoblaste vitellin se comporte* in vitro *comme une glande mérocrine sécrétant un produit comparable au vitellus.* Note de M. J.-André Thomas, présentée par M. Félix Mesnil.

On n'attribue à l'entoblaste vitellin de la vésicule ombilicale du Poulet, considéré en dehors du sinus terminal, que la fonction de digérer le vitellus. Toutefois A. Branca [1] était arrivé à cette conclusion que l'entoblaste vitellin de la vésicule humaine a une activité sécrétoire « en rapport avec l'absorption du vitellus, avec sa transformation et avec l'excrétion du deutoplasme ainsi modifié ». Cet auteur a insisté sur le fait que la signification de la vésicule ombilicale (humaine) devait être précisée notamment par l'expérimentation. Il semble que la culture des tissus permette d'aborder un tel problème.

J'ai obtenu antérieurement la culture pure de l'épithélium entoblasto-vitellin de la vésicule ombilicale chez l'embryon du Poulet. Cet épithélium croît très rapidement et digère bien vite les grosses inclusions vitellines dont il est chargé et qu'on considérait jusqu'ici comme traduisant seulement un phénomène d'absorption. Dans une série de recherches, je me suis attaché à l'étude cyto-physiologique des transformations de ce tissu.

On sait que l'activité élaboratrice des cellules est en raison inverse de leur vitesse de multiplication. La suppression des facteurs de croissance dans les cultures de tissus met celles-ci dans des conditions favorables à l'activité élaboratrice. Cultivons donc notre épithélium seulement sur un coagulum de plasma.

1° Mesurons les inclusions de vitellus. Avant d'être digérées, celles-ci augmentent de taille.

2° Observons et photographions les cellules épithéliales : elles libèrent pendant plusieurs jours de nombreux grains et des inclusions plus ou moins grosses de vitellus ; ce vitellus libre peut s'accumuler en amas ou former un halo autour de la culture.

Mais l'évolution normale des cultures d'entoblaste vitellin permet de donner une démonstration expérimentale du fait que je veux signaler. Les cellules épithéliales, au cours des passages successifs, se transforment

---

(1) Voir surtout *Journ. Anat. et Physiol.*, 49, 1913, p. 1-40, 171-211, 383-407.

en fibrocytes (¹) qui digèrent totalement le vitellus dont ils pouvaient être chargés. Après le 6ᵉ passage, ils en sont généralement dépourvus. Cultivons de tels fibrocytes, entre les 11ᵉ et 45ᵉ passages, soit dans un coagulum de plasma en flacon de Carrel sans extrait d'embryon, en les nourrissant seulement avec du plasma hépariné (technique d'Albert Fischer), soit simplement dans une goutte pendante de plasma. Nous obtenons *toujours* le phénomène suivant, qui a été observé à l'état vivant, puis étudié par les méthodes histologiques et photographique, enfin enregistré par le cinématographe.

3° Lorsque la colonie tend vers sa croissance limite, les fibrocytes, qui étaient complètement dépourvus de vitellus, élaborent près du noyau de petits grains qui deviennent de plus en plus nombreux et grossissent. Ces grains, d'abord basophiles, sont ensuite surtout lipoïdiques. Ils sont accumulés principalement dans la partie de la cellule dirigée du côté de l'explant. Cette partie est bientôt complètement remplie. Son extrémité s'arrondit. Elle est devenue morphologiquement un pôle excréteur. Les grains sont libérés, soit isolément, soit par petits groupes de grains agglutinés, soit enfin rassemblés dans des inclusions souvent de grande taille. La cellule continue à sécréter des grains analogues, tandis qu'elle en libère d'autres. Ce fonctionnement est celui d'une glande mérocrine. Les résultats de l'étude cytologique de la genèse de ces grains, de leur structure histo-chimique, seront décrits. Je mentionnerai qu'ils sont formés par un complexe de couleur jaune dorée dans lequel on peut mettre surtout en évidence : des lécithines, des protéines et du fer. Il s'agit de grains tout à fait comparables au vitellus.

De plus, ces grains et inclusions peuvent être digérés par la cellule même qui les crée. Ceux qui restent accumulés au pôle excréteur finissent par l'être complètement. On trouve à nouveau des stades de digestion semblables à ceux qui ont été étudiés dans les cultures épithéliales après le prélèvement sur l'embryon.

Conclusions. — La cellule entoblasto-vitelline fait preuve *in vitro* d'une véritable fonction mérocrine. Cette cellule glandulaire, non seulement est capable d'élaborer les diastases nécessaires à la digestion du vitellus, mais aussi un produit comparable au vitellus lui-même. Il est bien probable qu'il en est de même *in vivo*.

(¹) Voir surtout *Arch. f. exper. Zellforsch.*, 15, 1934, p. 131-148.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'ablation de la vessie natatoire des Poissons physostomes.* Note de M. **Étienne Rabaud** et Mlle **Marie-Louise Verrier.**

Quand on prive de sa vessie natatoire un Poisson physostome, on ne modifie pas son comportement de façon appréciable. Gouriet l'a affirmé dès 1866; nous l'avons constaté, en ces dernières années, plus de cent fois sur des Physostomes appartenant aux espèces les plus diverses, marines ou d'eau douce (1).

Nous n'avons pas négligé l'objection faite à Gouriet, que la vessie natatoire extirpée laisserait une partie de son contenu dans le corps du Poisson. Bien que ne tenant pas l'objection pour valable, nous avons toujours opéré de façon à faire évacuer le gaz, avant l'excision, par l'extrémité postérieure tenue hors de la cavité du corps. Cette cause d'erreur écartée, et nous entourant des précautions d'usage, nous éliminions la vessie seule et pouvions, en toute sécurité, lui rapporter les modifications consécutives à sa suppression, s'il s'en produisait.

A son tour, M. Meierhans (2) fait l'expérience. Sans s'arrêter sur l'attitude des Poissons opérés, ce qui est pourtant le point principal, il les soumet, une fois guéris, à la décompression. Il constate, à ce moment, qu'ils se comportent « comme des individus à canal pneumatique ligaturé ». Surpris par ce résultat, il ouvre les Poissons sous l'eau et voit se dégager « quelques centimètres cubes de gaz »; il n'hésite pas à penser que ce gaz vient « très probablement » de la vessie, et il cherche un moyen d'éviter cette cause d'erreur. Il soumet alors des Poissons à la décompression, de façon à vider leur vessie, ce qui lui permet de l'enlever « sans la déchirer » (3). Les Poissons sont alors soumis à la décompression, et celle-ci ne provoquerait plus d'émission gazeuse.

Bien que M. Meierhans n'indique pas le temps écoulé entre les deux décompressions, de son texte résulte qu'elles se succèdent à très court intervalle. L'expérimentateur aurait donc méconnu l'une des règles essentielles

(1) Nous avons montré, le 27 février 1935, à la *Société zoologique*, un lot de Carassins, d'Anguilles et de Poissons-chats correctement cystectomisés et à comportement normal.

(2) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 859.

(3) Opération difficile, vu les adhérences de la vessie à la base du crâne, et qui implique d'assez sérieux délabrements si l'on veut être sûr de ne pas « déchirer ».

de la méthode expérimentale, celle qui consiste à ne pas prendre pour acquis ce qu'il faut justement démontrer. Prétendant prouver que tout le gaz émis par un Physostome vient exclusivement de la vessie, M. Meierhans se met dans l'impossibilité de savoir s'il n'a vidé que la vessie. De toutes façons, la technique est défectueuse; quoi qu'il arrive, la décompression ne porte pas seulement ses effets sur la vessie, de sorte que le comportement ultérieur du Poisson peut se trouver faussé.

Toutefois, en présence des affirmations de M. Meierhans, nous venons de refaire quelques essais en prenant des précautions supplémentaires. Pour vider la vessie, nous avons aspiré le gaz avec une seringue, et de telle manière que nulle trace de ce gaz ne puisse pénétrer dans la cavité générale. Puis nous avons excisé la vessie : deux *Carassius auratus*, opérés sans anesthésie, et deux *Leuciscus rutilus*, opérés après légère anesthésie, ont repris, en quelques heures, leur allure normale.

Tel est le fait *fondamental*, sur lequel nous maintenons, *sans réserves*, toutes nos conclusions. Il règle entièrement la question du rôle de la vessie natatoire, en même temps que celui de la chaîne de Weber; il permet d'affirmer (1) qu'un Physostome qui, après décompression, tombe lourdement au fond et y demeure, a perdu plus de gaz que n'en renfermait sa vessie. Cela ne saurait surprendre, bien au contraire; nul n'ignore que le sang contient, en quantité, des gaz dissous, ceux qui gonflent la vessie en proviennent, au moins en partie; de plus, les branchies sont une surface sanguine très largement développée, au niveau de laquelle s'effectuent des échanges gazeux particulièrement actifs. Au cours des décompressions de Physostomes normaux se produisent une hyperhémie intense, une exophtalmie plus ou moins accusée, mais toujours marquée, une dilatation abdominale, faits que M. Meierhans a certainement vus, bien qu'il ne les signale pas. Chacun sait, également, qu'une dépression suffisamment forte libère les gaz dissous dans le sang. Et, certainement, nous n'étions pas dupes d'une illusion quand nous voyions des bulles gazeuses émises par des Poissons physoclistes ou sans vessie (normaux et artificiels) *avant toute montée en surface*.

Récemment, d'ailleurs, au cours d'une démonstration, nous avons observé le départ d'une bulle de gaz par la plaie d'un *Carassius auratus* à vessie extériorisée et soumis à la trompe à eau. D'où venait cette bulle?

---

(1) Sans préjudice de nos protocoles d'expériences, que nous venons de repasser en revue.

nous l'ignorons; mais elle ne représentait évidemment pas le résidu d'une vessie mal vidée. Qu'il en soit ainsi en d'autres circonstances, M. Meierhans en fournit la preuve. Autopsiant, en effet, sous l'eau, des Poissons cystectomisés, il voit s'échapper de l'abdomen « quelques centimètres cubes de gaz ». Or le chiffre qu'il donne comme représentant le contenu gazeux de la vessie du *Carassius auratus* n'atteint pas 1^{cm^3} (1). Ce chiffre correspond à peu près aux mesures que nous avons prises : 0,5 pour des *Carassius auratus* longs de 8^{cm}, et 1,5 pour des *Leuciscus rutilus* longs de 11^{cm}. La correspondance des chiffres indique que la pression du gaz inclus dans la vessie ne dépasse guère la pression normale; par suite, il est impossible que les « quelques centimètres cubes » enclos dans la cavité générale des *L. rutilus* sans vessie soient le *résidu* de l'évacuation d'un réservoir qui, à l'état de réplétion, n'en contient pas deux. D'évidence, ce gaz avait une origine extra-vésicale.

Et cette conclusion, qui s'impose, fait doublement regretter que M. Meierhans donne si peu de renseignements sur le comportement des Poissons privés de vessie, non encore soumis à la décompression, et en quoi ce comportement diffère du comportement normal.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Courbes spécifiques de décharge des tissus animaux, cancéreux et normaux, chargés électriquement.* Note de Mlle **Dinah Abragam**, présentée par M. Charles Achard.

Un échantillon du tissu à étudier est mis en contact avec deux électrodes de cuivre et traversé pendant deux minutes par un courant constant de 15 milliampères, fourni par une dynamo débitant sous 150 volts.

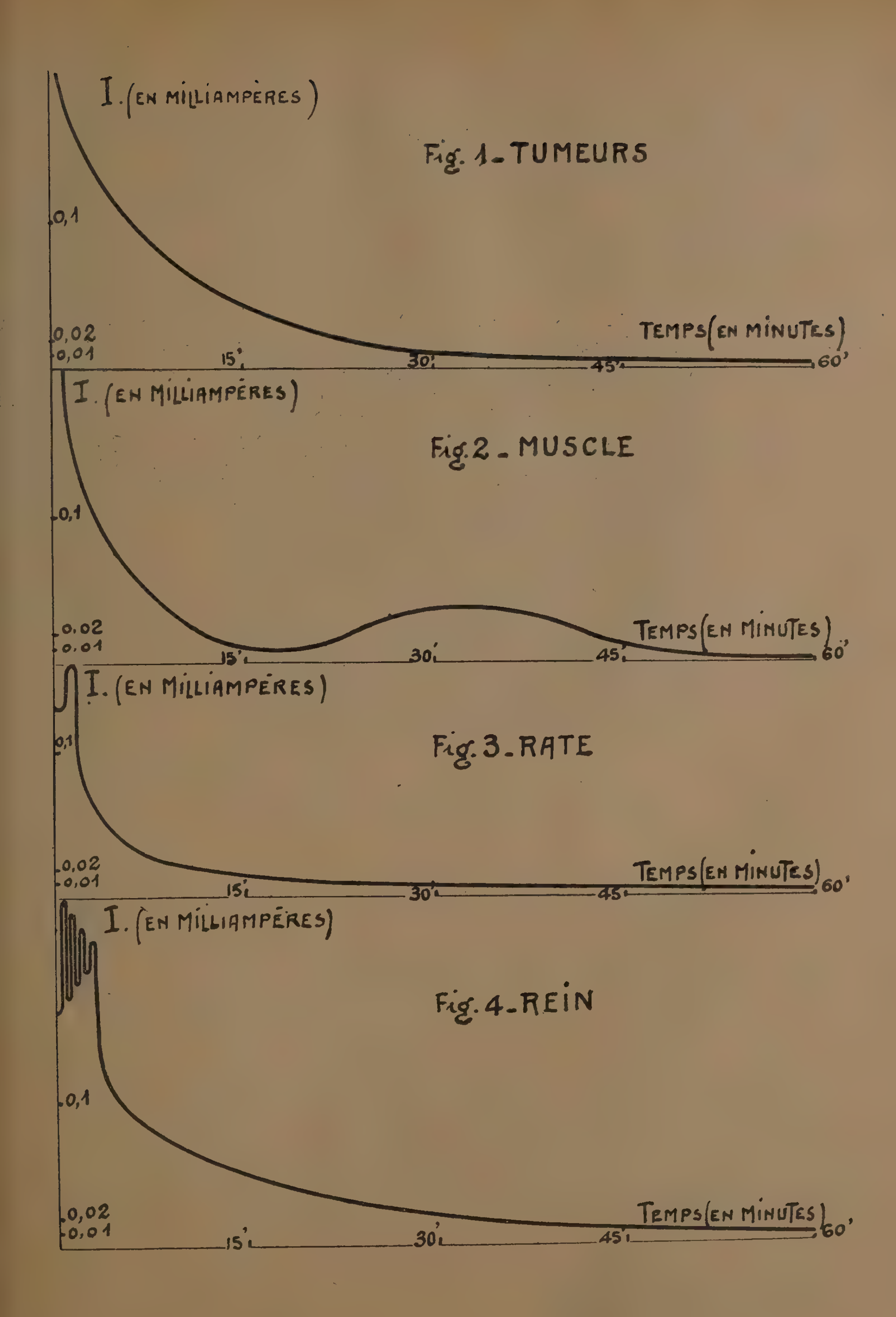
Puis, le courant étant interrompu, on relie le tissu, par l'intermédiaire des électrodes de cuivre que l'on a eu soin de ne pas déplacer, à un milliampèremètre. On observe alors un courant de décharge, le tissu fonctionnant comme un véritable accumulateur.

Le courant maximum observé est de l'ordre du 1/10e de milliampère. On trace la courbe représentative des variations de ce courant en fonction du temps, pour une durée totale de 60 minutes, en commençant le tracé 30 secondes après l'interruption de la charge.

Les expériences, au nombre d'environ un millier, ont porté sur divers

---

(1) Quelle que soit, d'ailleurs, la signification exacte des divers chiffres indiqués.


I. (EN MILLIAMPÈRES)
Fig. 1 - TUMEURS
0,1
0,02
0,01
TEMPS (EN MINUTES)
15'
30'
45'
60'
I. (EN MILLIAMPÈRES)
Fig. 2 - MUSCLE
0,1
0.02
0.01
TEMPS (EN MINUTES)
15'
30'
45'
60'
I. (EN MILLIAMPÈRES)
Fig. 3 - RATE
0,1
0,02
0,01
TEMPS (EN MINUTES)
15'
30'
45'
60'
I. (EN MILLIAMPÈRES)
Fig. 4 - REIN
0,1
0,02
0,01
TEMPS (EN MINUTES)
15'
30'
45'
60'

tissus normaux du rat, de la souris, du bœuf, du mouton, du cheval, du veau, du porc et sur des tumeurs malignes du rat et de la souris : sarcomes de Jensen, sarcomes polymorphes, tumeurs de l'utérus, etc.

Les résultats de ces expériences montrent que l'allure des courbes est constante pour un tissu déterminé, quel que soit l'animal d'origine; elle varie, par contre, avec la nature du tissu expérimenté.

Les courbes fournies par les tumeurs (*fig.* 1) ne présentent jamais d'aspérité. Les courbes des tissus normaux, dont quelques-unes sont publiées ici (*fig.* 2, 3 et 4), présentent des maxima et des minima caractéristiques.

SPECTROCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le rayonnement infrarouge qu'émettent par fluorescence les feuilles vertes frappées par la lumière.* Note [1] de M. **Charles Dhéré** et Mlle **Anne Raffy**, présentée par M. Louis Lapicque.

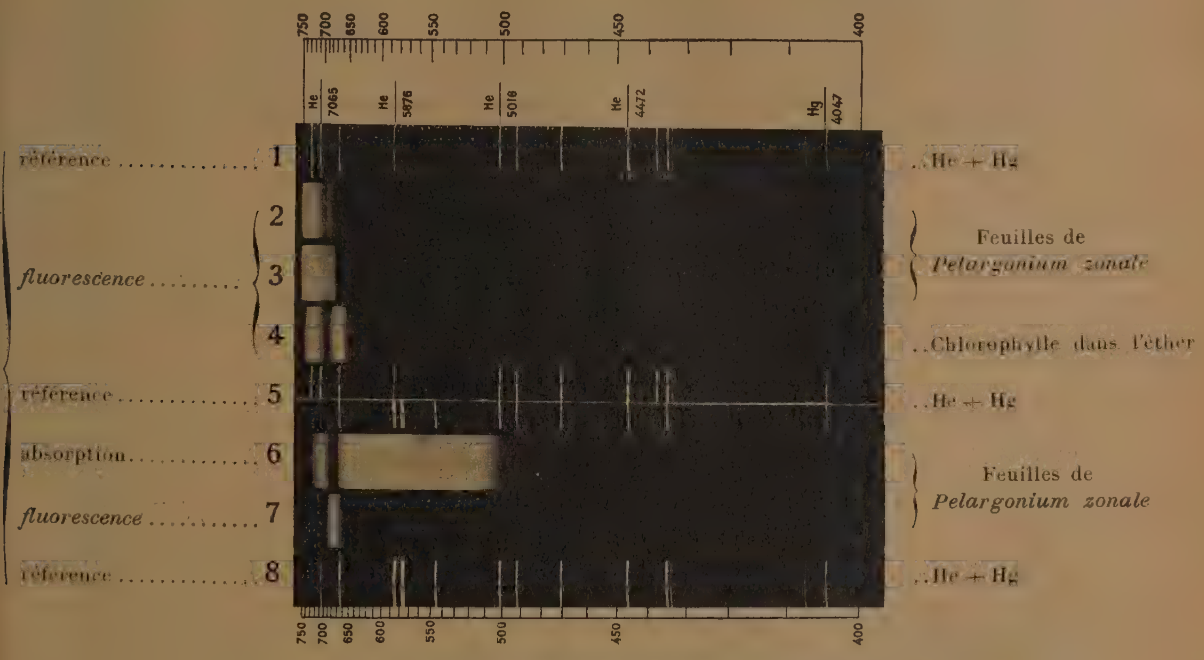
Quand on photographie un paysage en utilisant une plaque sensibilisée pour le proche infrarouge (700 à $800^{m\mu}$) et en éliminant (par un filtre optique) les radiations de plus courtes longueurs d'onde, on constate que le feuillage vert apparaît avec un aspect lumineux tout à fait frappant, qui a été attribué jusqu'à présent à la propriété de la chlorophylle de réfléchir très fortement la lumière infrarouge. L'étude spectrographique que nous venons de faire montre qu'il s'agit en réalité d'une fluorescence infrarouge; et, puisque le phénomène est physiologique, il semble superflu d'insister sur l'importance que présente cette notion nouvelle dans l'étude des fonctions chlorophylliennes.

Les spectres 2, 3 et 7 de la figure ci-après ont été fournis par des feuilles vivantes irradiées avec des rayons exclusivement bleus, violets et ultraviolets [2]. Des expériences de contrôle, nombreuses et diverses, ont établi définitivement que, dans les conditions expérimentales adoptées, des rayons infrarouges simplement réfléchis ne pouvaient intervenir. Tandis qu'avec

(1) Séance du 11 mars 1935.

(2) On utilisait la face inférieure de feuilles cueillies environ une demi-heure avant la spectrographie, et laissées dans l'intervalle à l'abri de la lumière, comme l'a recommandé, pour l'examen de la fluorescence *visible*, H. Kautsky, *Biochem. Zeitschr.*, **274**, 1934, p. 423. La surface irradiée était fréquemment renouvelée au cours de la pose (feuille placée entre deux tubes à essais disposés concentriquement).

une plaque panchromatique ordinaire, on n'enregistre que la bande bien connue dans le rouge (spectre 7), avec la plaque spéciale Agfa 730, on observe une seconde bande d'émission, fort intense, située dans l'extrême rouge (infrarouge),



Fluorescence de la chlorophylle *in vivo* : spectres 2 et 3, plaque *Agfa* 730; spectre 7, plaque *Ilford panchromatic*.

Temps de pose.

	2.	3.	4.	7.	6 (absorption).
Minutes	15	30	5	30	3 heures [lampe à incandescence ordinaire (sans écran)]

Notons d'abord que le spectre 4 est celui d'une solution, dans l'éther éthylique, de chlorophylle brute préparée par broyage (pendant une minute) d'une feuille de Pélargonium fraîche, immédiatement avant le début de la spectrographie. On remarque que les deux bandes de fluorescence sont nettement décalées vers l'orangé par rapport aux spectres 2 et 3.

Avec la plaque panchromatique (spectre 7) la bande de fluorescence dans le rouge de la chlorophylle *in vivo* a pour axe λ 680 environ, en ne considérant que la bande forte (chlorophylle *a*) sans les lueurs; avec la

plaque Agfa 730, l'axe de la même bande est sur λ 686 environ : écart imputable partiellement à la différence de sensibilité chromatique des deux plaques dans cette région spectrale ([1]).

Examinons maintenant la bande de fluorescence, si large et si forte, qui se trouve à la frontière du rouge et de l'infrarouge. Nous constatons que son axe, pour la feuille vivante, coïncide avec λ 738$^{m\mu}$ environ (limites 761 et 715); et cette détermination est probablementbien exacte, puisqu'elle a été obtenue avec une plaque possédant son maximum de sensibilité au voisinage de λ 730.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Tension interfaciale statique en fonction de la concentration d'alcali dans la saponification de l'huile.* Note de M. **J. Wajzer**, présentée par M. Louis Lapicque.

Depuis les recherches de Bancroft ([2]) et de Clowes ([3]), on sait qu'une inversion de phases se produit dans des émulsions d'huile d'après le rapport d'ions mono- et divalents dans la phase aqueuse. Ce phénomène est intéressant pour les biologistes, car il peut donner un modèle de la membrane cellulaire. En vue de la connaissance précise de ce modèle, nous avons étudié les tensions interfaciales entre des solutions aqueuses de NaOH de différent titre et l'huile d'arachide, additionnée de quantités connues d'acide oléique. Les mesures ont été prises à l'aide du tensiomètre interfacial de M. Lecomte du Noüy, toujours 15 minutes après l'étalement de l'huile sur la solution aqueuse. La courbe IV de la figure représente les tensions interfaciales en dynes.cm, mesurées sur une huile additionnée de 1 pour 100 d'acide oléique, en fonction des logarithmes de la concentration normale de NaOH.

La courbe comprend un palier AB à 20 dynes.cm, un autre, CD, à 12,8 dynes.cm, qui correspondent aux tensions interfaciales de l'huile (20) et de l'acide oléique (12,8) au contact de l'eau : la surface de séparation, constituée de triglycérides en AB, doit être formée par l'acide oléique en CD. A partir de G, la tension reste à 0 : tension d'un corps soluble dans l'eau,

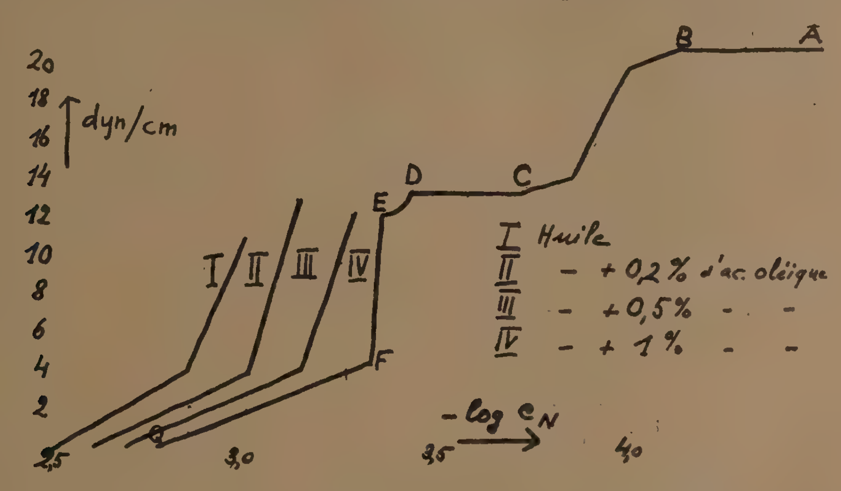
([1]) Interposition dans tous les cas, sur le trajet de la lumière fluorescente, d'un filtre rouge parfaitement transparent pour les rayons de $\lambda > 645^{m\mu}$.

([2]) *Journ. of Physical Chem.*, 17, 1913, p. 501.

([3]) *Ibid.*, 20, 1916, p. 407.

qui est l'oléate de soude. Entre E et F, nous n'avons pas rencontré de valeurs intermédiaires (5-10 dynes.cm), la chute correspondant au début de la saponification, est brusque.

L'allure de la courbe CDEF paraît être due à des conditions spéciales d'équilibre : quelques essais ont montré l'intervention du facteur temps dans ce phénomène, qui ne peut être mis en évidence par une méthode dynamique. Cette allure reste la même pour les concentrations de 0 à 3 pour 100 d'acide oléique. Mais entre 0 et 1 pour 100, les courbes sont



décalées vers la droite (la concentration d'acide oléique augmentant), pour revenir ensuite à gauche, de façon que la courbe de 3 pour 100 se confonde à peu près à celle de 0,2 pour 100 dans la partie A — F.

En opérant par une méthode statique, et sur une échelle serrée de concentrations, nous avons donc pu mettre en évidence l'existence du palier CD d'acide oléique sur le parcours BF, jusque-là considéré comme rectiligne.

En F, la concentration de NaOH était 25 fois inférieure à celle qui serait nécessaire pous saponifier toute la quantité d'acide oléique ajoutée; la saponification ne peut donc être que superficielle. Le pH était > 8. La chute de la tension interfaciale ne correspond donc ni à la saponification quantitative ni à la neutralité ionique.

La partie suivante de la courbe FG, est rectiligne sur tous les tracés. Ce fait permet de calculer de façon extrêmement simple la concentration de la couche de Gibbs. En transformant $-d\gamma/d\log c = \text{const.}$, on a $-c\,dc/d\gamma = \text{const.}$

Ceci étant la variable de l'équation de Gibbs, il s'ensuit que la concen-

tration de la couche absorbée, et par suite, la surface occupée par un ion Na, est constante.

Concentration d'acide oléique pour 100...	0	0,2	0,5	1	3
Surface en A^2........................	83	97	110	127	116

Ce raisonnement porte uniquement sur la concentration en NaOH; il est indépendant de la nature chimique des molécules constituant la phase non aqueuse de la surface de séparation. Si chaque ion Na se trouve en face d'un ion d'acide oléique saponifié par lui, il en résulte que les dipoles ainsi formés sont loin d'être juxtaposés; les molécules constituant la surface de séparation peuvent se déplacer, les unes par rapport aux autres. Par définition, cet état correspond à l'état gazeux, ou mieux encore, dans notre cas particulier, à l'état de vapeur au contact de son liquide. Il en va de même, si un autre acide gras contenu dans l'huile d'arachide se trouve au contact de la phase aqueuse, l'aire occupée par une molécule de ces acides étant sensiblement la même. Or, si le savon sodique, qui a tendance à s'enrichir à la surface, ne forme pourtant qu'un film gazeux, ce film est nécessairement monomoléculaire.

Avec la solution benzénique d'acide oléique, l'allure de la courbe est semblable, mais moins accentuée, à cause de l'agitation thermique, provoquée par l'évaporation. En laissant s'évaporer une solution benzénique ou éthérique d'acide oléique, on retrouve, avec la couche abandonnée, essentiellement la même courbe qu'avec la solution huileuse.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La réserve alcaline, le* pH *et la mue des Crustacés brachyoures.* Note de Mme **Andrée Drilhon**, présentée par M. Alexandre Desgrez.

Nous avons montré [1] que le calcium sanguin circulant subit, à l'époque de la mue, chez *Maia Squinado*, une élévation brusque de son taux, suivie d'une décroissance régulière jusqu'à la constitution définitive de la nouvelle carapace.

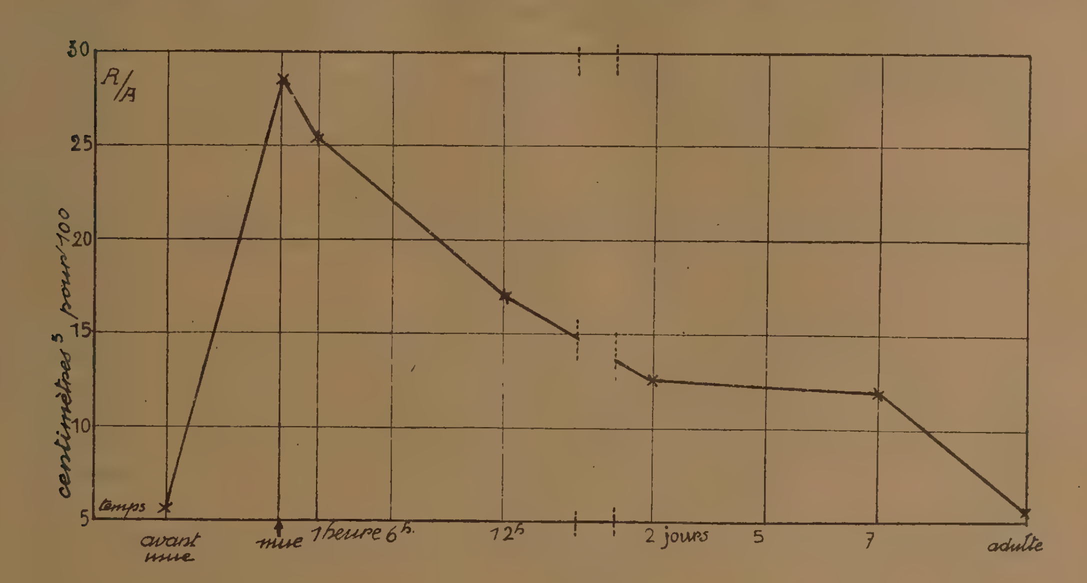
Sur ces mêmes liquides cavitaires, aux mêmes époques biologiques (avant, pendant et après la mue) nous avons déterminé la réserve alcaline avec les précautions expérimentales d'usage.

---

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 258.

La courbe ci-dessous montre une nette et rapide augmentation de la réserve alcaline à l'époque de la mue, suivie d'une diminution lente et progressive, au fur et à mesure de la calcification de la carapace extérieure.

Parallèlement à ces déterminations, opérées avec l'appareil et par la



méthode de Haldane, nous avons suivi l'évolution du pH de l'hémolymphe par la méthode colorimétrique de Cullen avec les échelles au 1/100e et nous avons pu établir que l'acidité ionique égale à 7,10, chez l'animal adulte et au repos, s'élevait à 8,40 aux premières manifestations de la mue, pour revenir ensuite à sa valeur primitive.

Or on sait que le pH sanguin est lié aux variations du CO^2 libre et combiné par la relation $pH = 6,10 \log CO^2 \text{combiné}/CO^2 \text{libre}$. Autrement dit, l'acidité ionique du sang est fonction du rapport des deux valeurs du CO^2 sanguin.

Si donc, comme nous le voyons dans le cas de la mue, le pH et la réserve alcaline s'élèvent de façon analogue, on peut en déduire que le CO^2 combiné tend à s'élever et à passer par un maximum pour décroître ensuite, après l'époque critique.

Il va donc se produire, pendant la période qui précède la mue, une fixation de CO^2 sur les phosphates et les carbonates suivie d'une libération de ce même anhydride carbonique, au fur et à mesure que s'épaissit la carapace calcaire de l'animal.

Il n'est donc pas exagéré de supposer que cette perte de CO^2 amène, au

sein de l'hémolymphe, une précipitation des éléments qui s'y trouvaient dissous à la faveur d'un excès de gaz carbonique (et, en particulier, du carbonate de chaux solubilisé sous la forme instable de bicarbonate calcique) et cela au niveau des téguments extérieurs.

Ainsi pourrait-on partiellement entrevoir un des modes de formation de cette précipitation calcaire qui aboutit à la rapide constitution de la carapace chez les crustacés en mue.

BACTÉRIOLOGIE. — *Action du ricinoléate de sodium sur divers micro-organismes.* Note de M. **Henri Violle**, présentée par M. Hyacinthe Vincent.

Nous avons indiqué [1] le pouvoir bactéricide du ricinoléate de sodium sur divers microbes. Poursuivant ces recherches, nous avons déterminé l'action de ce corps sur le bacille de la tuberculose. En utilisant des souches diverses (type humain et type bovin) récemment ou anciennement isolées, en suspension dans l'eau physiologique, nous avons noté que le ricinoléate de sodium en solution à 1 pour 1000 ne laisse subsister que quelques colonies, après un contact de 10 minutes et tue tous les éléments microbiens après 30 minutes de contact à 37°, comme on le constate par ensemencement, en milieu de Loewenstein. Les émulsions témoins donnaient des colonies très abondantes. On obtient les mêmes résultats avec des cultures de bacilles tuberculeux type B. C. G., en utilisant la même concentration de ricinoléate et le même temps de contact (rétro-culture en milieu de pomme de terre glycérinée).

Enfin, si on répète ces expériences avec des cultures de bacilles paratuberculeux (type Grassberger) on arrive à de semblables effets, mais le temps de contact doit être un peu plus prolongé ou la solution de concentration plus élevée : 1 heure en solution à 1 pour 100.

En résumé, les bacilles tuberculeux normaux, les bacilles tuberculeux atypiques (B. C. G.), les bacilles paratuberculeux sont sensibles à l'action du ricinoléate; le bacille tuberculeux humain paraît l'être d'autant plus qu'il a été plus récemment isolé.

Nous avons montré que les spirochètes de la syphilis (*Treponema pallidum*

---

(1) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 714; *Société de Biologie*, 116, n° 25, 1934, p. 1004.

Schaudinn) provenant d'une émulsion faite avec du suc testiculaire de lapin infecté, devenaient immobiles après un contact de quelques minutes, en présence de ricinoléate de sodium à 1 pour 1000. Mais l'immobilité de ces microbes n'est pas un critère de leur destruction; leur mobilité très prononcée peut s'allier, dans certaines conditions, avec la perte de tout pouvoir germinatif (Levaditi). Seules, les inoculations de ces émulsions à des lapins neufs sont probantes. En procédant à de telles inoculations dans le testicule ou sous le scrotum de lapin, nous avons noté que l'action du ricinoléate s'exerce d'une façon totale, lorsque ces émulsions, provenant du broyage de fragments testiculaires dilués en eau physiologique et laissés à l'étuve une demi-heure à 37°, étaient préalablement filtrées sur papier ou légèrement centrifugées; le liquide filtré ou décanté formait une émulsion légèrement trouble mais homogène. Dans ce cas, l'action du ricinoléate de sodium à 1 pour 1000 seulement se manifeste complètement en quelques minutes. Par contre, des animaux témoins ayant reçu l'émulsion de spirochètes en eau physiologique présentaient, dans le courant du deuxième mois qui suivait l'inoculation, des lésions déjà typiques.

Ce sont ces temps très court de contact et ces concentrations très faibles du ricinoléate qu'il nous a paru intéressant de signaler. D'ailleurs cette très grande sensibilité des spirochètes de Schaudinn au ricinoléate de sodium concorde avec celle des spirochètes d'espèces différentes étudiés par nous antérieurement : spirochètes des eaux, spirochètes de la fièvre ictéro-hémorragique (*Spirochæta ictero-hemorragiæ* de Inada et Ido), spirochètes de la fièvre récurrente africaine (*Spirochæta Duttoni*), spirochètes des poules (*Spirochæta Marchouxi*).

De nombreux auteurs ont essayé de déterminer la nature du bactériophage (d'Hérelle).

Nous avons fait, dans ce sens, diverses expériences, d'ailleurs parfois délicates à réaliser, reposant sur la sensibilité très grande du streptocoque au ricinoléate de sodium et l'inertie du staphylocoque à cette même substance. Nous pensions que les bactériophages correspondants très actifs que nous avions à notre disposition, réagiraient suivant une marche parallèle. Or il n'en fut rien : les streptophages et les staphyphages furent tous également insensibles à l'action prolongée du ricinoléate de sodium.

Quelle que soit la conclusion à tirer de ces constatations, il y aurait là, toutefois, une méthode de purification par le ricinoléate, de certains phages associés à leur bactérie correspondante dans des cultures, intéressante à retenir.

Indiquons enfin, d'après les expériences que nous avons faites, qu'en traitant certaines diastases : présure en présence de lait, levure de bière en présence de saccharose, pepsine en présence de fibrine, dans les conditions normales d'action de ces diastases, nous n'avons pu obtenir aucun effet d'arrêt en présence du ricinoléate aux doses indiquées précédemment, c'est-à-dire 1 pour 1000. On pourrait peut-être également tirer argument de ces faits pour admettre certaines analogies entre ces substances et les bactériophages.

Enfin nous avons montré, par contre, précédemment, que certains virus, tel que celui de la vaccine, sont très sensibles à l'action du ricinoléate de sodium, ce qui semblerait encore différencier certains virus des bactériophages en général.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Recherches sur le mécanisme de la sensibilisation anaphylactique.* Note de M. **François Maignon**, présentée par M. Charles Richet.

Nous sommes parti de cette idée que les protéines étrangères introduites dans le sang doivent être dégradées par un mécanisme analogue à celui qui est réalisé dans les cavités digestives, c'est-à-dire que la digestion se ferait en deux temps, sous l'action successive de deux ferments distincts ou de deux catégories de ferments, le premier aboutissant au stade peptone et ne le dépassant pas, et les seconds poussant la dégradation jusqu'au stade amino-acide.

Nous pensons que, dans l'anaphylaxie, les produits toxiques correspondent aux premiers stades de l'hydrolyse, voisins du stade albumose. Ces stades toxiques seraient le résultat de l'activité du premier ferment, qu'il s'agisse d'un ferment apparu de toute pièce ou de l'activation de l'alexine par apparition d'une sensibilisatrice, d'un anticorps, d'un ferment activant, qui jouerait alors un rôle analogue à celui de l'entérokinase vis-à-vis de la trypsine. Ce premier ferment, qu'il s'agisse d'un ferment digestif ou d'une kinase, serait en quelque sorte le ferment producteur de poison. Les seconds ferments, que la présence du stade toxique ferait apparaître, seraient des ferments qui achèveraient la dégradation jusqu'au stade atoxique, amino-acide, c'est-à-dire des ferments destructeurs de poison.

Une première injection ferait apparaître ces deux catégories de ferments, et une fois la dégradation terminée, ces ferments demeurant sans utilité,

l'organisme tendrait à s'en débarrasser. On peut admettre, avec vraisemblance, que le temps de disparition ne sera pas nécessairement le même pour ces deux catégories de ferments.

Supposons que les seconds, destructeurs de polypeptides et de peptones, disparaissent les premiers, ce qui est assez logique car il est vraisemblable que la spécificité de ces seconds ferments est moins étroite que celle des premiers, ce qui permettrait leur utilisation pour la destruction des polypeptides d'usure protéique.

Supposons que deux à trois semaines après la première injection, les seconds ferments aient disparu alors que les premiers persisteraient. Une seconde injection effectuée à ce moment aboutirait à la production massive de produits de dégradation toxiques, alors que les seconds ferments ne seraient pas là pour les détruire au fur et à mesure ; d'où choc anaphylactique, suivi de l'apparition de seconds ferments qui, si l'animal ne meurt pas au cours de la crise, amèneraient rapidement le retour à l'état normal, par destruction des stades toxiques.

Cette théorie explique la nécessité d'une période latente de sensibilisation et tous les phénomènes se rapportant à l'anaphylaxie.

Si cette hypothèse est exacte, l'état de sensibilisation doit être dû à la persistance, dans le sang, du premier ferment, en l'absence des seconds.

Extraction d'une substance sensibilisante du sang d'animaux sensibilisés. — S'il en est ainsi, en extrayant les diastases du sang d'un animal sensibilisé, le mélange de diastases doit contenir le premier ferment, et l'injection de ce mélange à un animal neuf doit le sensibiliser immédiatement. C'est ce que nous avons réalisé expérimentalement, de 1926 à 1929, au cours de 22 expériences qui furent toutes positives (chiens saignés à blanc un mois après une injection intra-veineuse de 10^{cm^3} de sérum, sang recueilli dans 4 volumes d'alcool, coagulum desséché, pulvérisé, mis macérer pendant 5 heures, dans 5 volumes d'eau chloroformée à la température du laboratoire, filtrat précipité par l'alcool-éther). Nous avons obtenu, par litre de sang, 40 à 50^{cg} de poudre grisâtre, soluble dans l'eau. Le macératum filtré, injecté dans le sang de chiens ou de cobayes neufs, les sensibilise immédiatement. On leur transmet ainsi l'anaphylaxie passive. Le mélange de cette solution et de sérum permet de réaliser l'anaphylaxie *in vitro* de Charles Richet. L'injection intra-péritonéale produit les mêmes effets qui sont simplement un peu plus lents à apparaître en raison du temps nécessité pour le passage, dans le sang, des diastases injectées.

Extraction du sang d'animaux en état de présensibilisation anaphylac-

tique, d'une substance préservatrice. — Pendant la période qui précède l'état de sensibilisation, les premiers et seconds ferments doivent être présents dans le sang pendant que se réalise la dégradation de la protéine étrangère.

En extrayant les diastases du sang de chiens sacrifiés 6 jours après la première injection (sérum, ovalbumine), on doit obtenir le mélange des deux catégories de ferments. Nous nous sommes débarrassé du premier en le fixant, par adsorption, sur l'antigène (protéines du sérum, ovalbumine, coagulées et lavées). Le filtrat ne doit contenir que les seconds ferments, destructeurs de poison. Ce filtrat injecté à des sujets sensibilisés (chiens, cobayes) doit donc les préserver du choc ou tout au moins en atténuer les manifestations. C'est ce que nous avons constamment obtenu, au cours de 51 expériences réalisées sur le chien et le cobaye, dans une période de sept années, de 1927 à 1934. Dans toutes les expériences, nous avons constaté une atténuation des manifestations anaphylactiques par rapport aux témoins et quelquefois leur suppression.

Ces résultats expérimentaux permettent de comprendre le schéma donné par Charles Richet : la toxogénine, serait le premier ferment, et l'apotoxine, le ou les produits de dégradation toxiques de la protéine injectée, libérés par ce premier ferment.

Conclusions. — Nos recherches apportent les deux faits nouveaux suivants :

1° il est possible d'extraire du sang des animaux en état de sensibilisation anaphylactique une substance sensibilisante et cela par un procédé d'extraction de diastases;

2° il est possible d'extraire du sang des animaux en état de présensibilisation anaphylactique, toujours par le même procédé, une substance préservatrice.

CHIRURGIE. — *Indications actuelles de la sympathectomie péri-artérielle, d'après 546 opérations.* Note [1] de MM. **René Leriche** et **René Fontaine**, présentée par M. J.-L. Faure.

La première sympathectomie péri-artérielle a été faite en 1915. Après 20 ans d'étude, en nous basant sur une expérience de 546 cas qui comprennent :

---

[1] Séance du 18 mars 1935.

10 opérations péri-carotidiennes;
17 péri-sous-clavières;
110 périhumérales;
11 péri-iliaques et péri-aortiques;
235 péri-fémorales,

et d'après ce que nous ont appris des observations longtemps suivies, il nous paraît possible de fixer les indications de cette opération simple et bénigne, qui a ouvert la voie à un immense chapitre nouveau de la chirurgie.

Dans les artérites, elle est surtout efficace dans les formes artériosclérotiques des gens âgés, quand il n'y a pas de thrombose. S'il y a une thrombose, ce que l'oscillométrie et l'artériographie démontrent facilement, l'artériectomie doit lui être préférée. Hors thrombose, elle est habituellement efficace dans les douleurs prémonitoires de la gangrène, dans la claudication intermittente à prédominance spasmodique, dans les crises ischémiques, dans les érythrocyanoses, dans les ulcérations localisées. Nous avons vu la suppression de ces divers symptômes durer encore au bout de 7 et de 8 ans.

Au stade de la gangrène localisée, exigeant une amputation, elle permet souvent la limitation du sacrifice.

Elle est donc, dans l'artérite sénile, un moyen essentiellement conservateur, qui recule presque toujours et évite souvent l'amputation.

Dans la thrombo-angéite, par contre, la sympathectomie péri-artérielle doit céder le pas aux sympathectomies ganglionnaires et à la surrénalectomie.

Dans les maladies vaso-motrices, type Raynaud, chez les malades jeunes, elle donne d'excellents résultats immédiats et éloignés. Nous avons constaté le maintien de la guérison au bout de 10 années. La plupart des échecs tiennent à des erreurs de diagnostic.

Dans la sclérodermie, elle convient aux formes localisées et peu anciennes. Nous lui devons des rétrocessions complètes suivies 10 ans. Dans les formes complexes et invétérées, il faut associer les gangliectomies et la parathyroïdectomie.

L'acrocyanose est d'habitude peu modifiée par la sympathectomie périartérielle. Cependant nous devons à l'opération un succès qui se maintient depuis 8 années.

Elle est sans effet thérapeutique dans l'*hyperhydrose* qui, par contre, guérit par les glangliectomies.

Dans une *dystrophie veineuse* douloureuse, après phlébite unilatérale,

créant une impotence marquée, elle a amené une guérison vérifiée au bout de 13 ans.

L'*œdème phlébitique* exige par contre une opération ganglionnaire. Dans les ulcérations postphlébitiques, nous avons toujours échoué.

La sympathectomie péri-artérielle guérit presque à coup sûr les *séquelles post-traumatiques du type œdème dur et ostéoporose algique*. Elle est très efficace dans les *troubles physiopathiques* à mélange d'hypotonie et d'hypertonie, du type Babinski-Froment. Nous en possédons un grand nombre d'observations.

Dans la *chirurgie de la douleur*, nous lui préférons les opérations ganglionnaires, sauf dans les *causalgies* au début. Dans les *douleurs des moignons*, et les *algies ascendantes post-traumatiques*, les infiltrations novocaïniques répétées paraissent préférables.

Au titre de *chirurgie de la trophicité*, elle est très efficace dans les ulcérations des moignons. Mais si l'artère est oblitérée, il faut la réséquer.

Dans *les ulcères de jambe*, en la faisant suivre de greffes cutanées, dès que l'ulcère est bactériologiquement stérile, elle amène presque toujours la guérison définitive (8-9 ans), sauf dans les ulcérations postphlébitiques.

Dans les *ulcérations consécutives aux sections nerveuses*, elle n'a que des indications accessoires. Le seul traitement vraiment efficace est la reconstruction du nerf par greffe. Avec l'hétérogreffe de Nageotte, nous avons obtenu une guérison qui se maintient depuis 1919. Dans les ulcérations des extrémités, avec ou sans escharre fessière, après lésion radiculo-médullaire, des malades ont rapidement guéri après sympathectomie fémorale.

Dans les *ulcères si douloureux de la radiodermite*, les résultats ont été remarquables, même quand les ulcérations étaient anciennes et multiples.

Dans la chirurgie osseuse, la sympathectomie s'est montrée efficace dans les *retards de consolidation*, dans certaines pseudarthroses sans perte de substance, avec os bout à bout. Elle accélère certainement la formation du cal dans les fractures récentes. A ce titre, elle nous a été utile dans des résections diaphysaires des deux os de l'avant-bras, qui sont si souvent suivies de vice de consolidation.

En matière de *tuberculose articulaire*, elle n'a réussi à amener la guérison par hyperhémie que dans les tuberculoses des petits os de la main et du pied, et surtout dans les formes fistuleuses. Une de nos malades a été ainsi guérie contre toute attente, et demeure guérie au bout de 10 ans.

Enfin la sympathectomie péri-artérielle a donné d'excellentes guérisons

dans des *syndromes de Volkmann*, quand il n'y avait pas de thrombose artérielle. Mais nous l'avons vue échouer une fois.

Telles sont nos indications actuelles d'utilisation de cette médication hyperhémique que représente la sympathectomie péri-artérielle, opération vaso-dilatatrice.

La séance est levée à 16h15m.

E. P.

ERRATA.

—

(Séance du 11 mars 1935.)

Note de M. *Louis Besson*, Influence de la température et de la saison sur la mortalité :

Page 987, ligne 2, *au lieu de* différentes, *lire* très peu différentes.

(Séance du 18 mars 1935.)

Note de MM. *J. Basset*, *E. Wollman*, Mme *Él. Wolman* et M. *A. Machebœuf*, Études sur les effets biologiques des ultra-pressions :

Page 1072, ligne 1, rétablir ainsi le texte :
1. Dans un travail antérieur (1), on a étudié l'action des....

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1935 (*suite et fin*).

Les plantes alimentaires chez tous les peuples et à travers les âges. Histoire, utilisation, culture, par D. Bois.

— Vol. III : *Plantes à épices, à aromates, à condiments.* Paris, Paul Lechevalier, 1934; 1 vol. 25^{cm}. (Présenté par M. J. Costantin.)

Tumeurs des annexes. Considérations préliminaires sur l'organogénie générale et les tumeurs de l'ovaire, par A. Peyron et M. J. Montpellier;

Mamelle. Appendice, par A. Peyron et J. Montpellier. Extraits de l'*Encyclopédie médico-chirurgicale*, tome VI, pages 633 et 907, 1932; 2 fasc. 32^{cm}.

Annuaire de la revue de Kaboul. 1933-34, édité par le cercle littéraire de Kaboul; 1 vol. 26^{cm},5.

Annuaire pour l'an 1935, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 20^{cm}.

La géométrie et les instruments d'optique. Complément : *Les correcteurs*, par l'Amiral Violette. Paris, Berger-Levrault, 1934; 1 fasc. 25^{cm}.

Recherches cytologiques sur la caryocinèse, la spermatogénèse et la fécondation chez les Caprifoliacées (en particulier sur la présence de centrosomes présidant à la caryocinèse dans les Lonicera), par Feng Yen-An. In *Le Botaniste.* Série XXVI, fascicules I–VI; Paris, 12, rue Cuvier, 1934; 1 vol. 25^{cm},5.

Gouvernement général de l'Algérie. *Carte* dressée par MM. Savornin, Joleaud, Dalloni, Ehrmann, Roubault, Glangeaud, Flandrin, Deleau, Laffitte et Bétier (carte géologique au 1/8000000e de l'Algérie) publiée en 1889 et en 1900 sous les directions Pomel, Pouyanne, Ficheur et Jacob. Travaux coordonnés par MM. Savornin et Solignac.

— Feuille n° 1, *Constantine-Nord*, publiée en 1934, par le Service géologique de l'Algérie, sous la direction de MM. Bétier, Savornin et Dalloni; 1 planche : 1^{m} × 78^{cm},5.